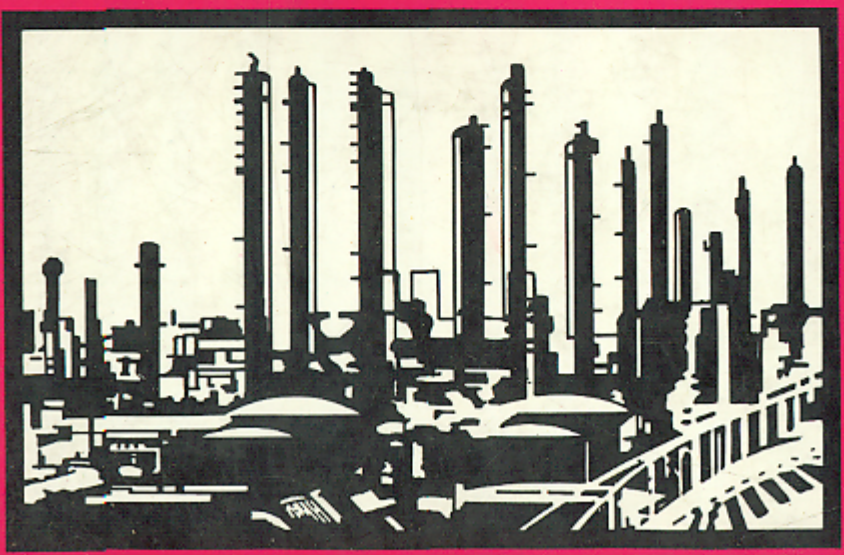
Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química

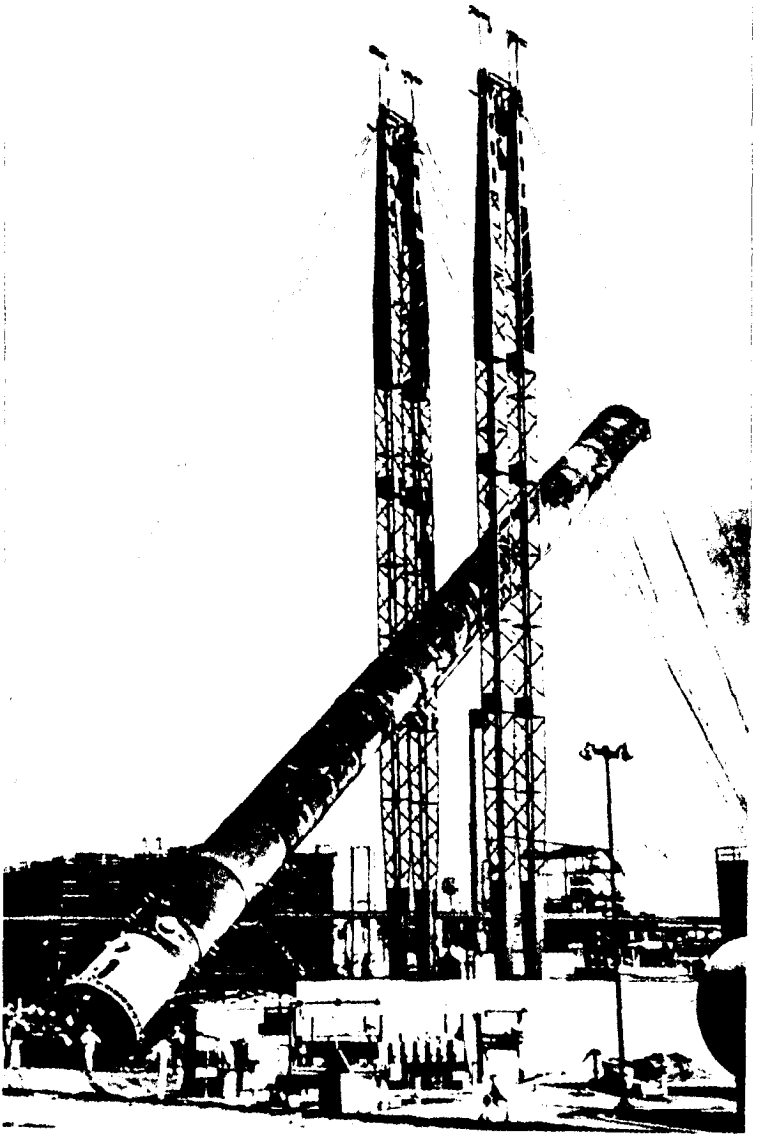
E. J. HENLEY
J. D. SEADER



Editorial Reverté, S. A.

Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química

[Arriba con ella!



Una columna de destilación de un desisobutanizador de 350 tolenadas dc peso y casi 65 metros de altura lue colocada verticalmente en una pieza en la refinería El Segundo de Standard Oil Co de California, Western Operation, Inc. La elevación fue una de las más pesadas realizadas en todos los tiempos en U.S.A. con una carga de este tipo. El contrato de ***construcción*** fue adjudicado a Macco Refinery and Chemical Division, California. [*Petroleum Refiner, 37,* N° ***2, 184*** (1958)]. La columna que se muestra en la fotografía fue diseñada por uno de los autores.

Ernest J. Henley
Professor of Chemical Engineering
University of Houston

J. D. Seader
Professot of Chemicaf Engineering
University of Utah

Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química

Editorial Reverté, S. A.

Titulo de la obra original:
Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering

Edición en lengua inglesa publicada por:
John Wiley & Sons, Inc.

Copyright © John Wiley & Sons, Inc.

Traducción de la publicación en lengua inglesa autorizada por John Wiley & Sons, Inc.

Versión española por:

Prof. Dr. Fidel Mato Vázquez
Catedrático de Ingeniería Química de la Universidad de Valladolid
y
Rafael Bartolomé Mato Chaín
Ayudante de ingeniería Química de la Universidad de Valladolid

Propiedad de:
EDITORIAL REVERTÉ, S.A.
Loreto 13-15 Local B
08029 Barcelona, España
Tel.: 93-419-33-36 Fax: 93-419-51-89
E-Mail (Internet):
j.reverte@teleline.es

y

REVERTÉ EDICIONES, S.A. DE C.V.
Río Pánuco 141 Col. Cuauhtémoc
C.P. 06500 México, D.F.
Tel.: 55-33-56-58 al 60 Fax: 55-14-67-99
E-Mail (Internet):
resavbp@data.net.mx

© 1990 EDITORIAL REVERTÉ S.A. (España)
© 2000 REVERTÉ EDICIONES, S.A. DE C.V. (México)

ISBN 84-291-7908-g **Editorial Reverté, S.A. (España)**
ISBN 968-6708-28-6 **Reverté Ediciones, S.A. de C.V. (México)**
Impreso en México Printed in Mexico

La información existente en la bibliografía sobre todas las fases de cálculo y diseño en destilación es muy abundante. Es tal el flujo de información, especialmente en relación con los fundamentos de cálculo de etapas, que el ingeniero no experto en destilación se encuentra perdido a la hora de seleccionar los mejores procedimientos para resolver sus problemas de destilación.

James R. Fair y
William L. Bolles, 1968

PRÓLOGO

Ningún área de la ingeniería química ha cambiado tan dramáticamente en la pasada década como la correspondiente a los procedimientos de diseño de operaciones de separación basadas en el concepto de etapa de equilibrio. Hace tan sólo diez años, el diseño de fraccionadores, absorbedores, desorbedores y extractores se realizaba habitualmente por procedimientos aproximados de cálculo; por otra parte, los absorbedores con ebullición y las columnas de destilación extractiva eran con frecuencia estimadas a partir de la experiencia y de los datos obtenidos en planta piloto. Actualmente, la utilización conjunta de desarrollos termodinámicos exactos y algoritmos de cálculo suficientemente rigurosos permiten al ingeniero resolver rápidamente a través de la terminal de un ordenador, sin abandonar su mesa de trabajo, problemas que antes eran considerados de resolución extremadamente complicada. Los programas de ordenador comerciales que se encuentran disponibles para el cálculo de etapas de equilibrio son ahora tan sólidos y fiables que, como alguna vez se ha dicho del ejército, han sido organizados por genios para ser utilizados por idiotas.

Una de las premisas de este libro es que aquello que una vez fue bueno para el ejército no ha de serlo necesariamente para la profesión ingenieril. La disponibilidad de sistemas de cálculo comerciales para la simulación de procesos tales como CONCEPT, DESIGN/2000, FLOWTRAN, GPS-II y PROCESS ha reducido al ingeniero, en muchos casos, a jugar el papel de un soldado raso. Lo más frecuente es que su curriculum no aborde los modernos algoritmos utilizados en estos sistemas, que el Manual del Usuario contenga solamente unas referencias vagas de las técnicas de cálculo utilizadas y que el Manual de Sistemas no esté a su alcance, de tal forma que el ejercicio de diseño degenere en la operación de una "caja negra", quedando el usuario en la oscuridad.

La intencionalidad de este libro es proyectar un poco de luz sobre esta oscuridad. Hemos realizado un cuidadoso estudio de los principales sistemas de cálculo públicamente disponibles, tratando un número bastante grande de problemas in-

dustrialmente significativos y después hemos utilizado estos problemas como vehículo para presentar al lector un conocimiento en profundidad de los modernos procedimientos de cálculo. Este método nos ha permitido conformar el libro eliminando aquellas técnicas que no son ampliamente utilizadas en la práctica o que tienen poco valor instructivo. En cambio, hemos incluido aspectos relacionados con problemas sofisticados y realistas. Por tanto, confiamos que los censores utilizarán los términos "realista" e "industrialmente significativo" para caracterizar este libro. Hemos tratado sobre todo de "contarlo tal como es".

El material del libro comprende temas tales como procesos de etapas de equilibrio, operaciones de transferencia de materia, procesos de separación y/o destilación, que generalmente se tratan en cursos de no graduados o de postgraduados. El Capítulo 1 incluye un estudio de las operaciones de separación por transferencia de materia e introduce el concepto de etapa de equilibrio, así como su utilización en el equipo de múltiple etapa en contracorriente. En el Capítulo 2 el estudiante adquiere alguna información sobre los detalles mecánicos de los equipos de separación, tanto por etapas como de relleno.

La termodinámica del equilibrio entre fases fluidas, que tiene una gran influencia en los cálculos de etapas de equilibrio, se presenta en el Capítulo 3 desde un punto de vista elemental y esencialmente gráfico, para ampliarla posteriormente en los Capítulos 4 y 5, donde se desarrollan métodos algebraicos para sistemas multicomponentes que resultan útiles para predecir densidades, entalpías, fugacidades y coeficientes de actividad de fases fluidas. Se incluyen tratamientos importantes de las ecuaciones de estado tipo Redlich-Kwong y del concepto de composición local de Wilson.

La presentación de las técnicas de cálculo de etapas de equilibrio va precedida del Capítulo 6, que comprende un análisis de las variables y ecuaciones que relacionan las variables de tal forma que pueda realizarse una correcta especificación del problema. Las técnicas de cálculo de simple etapa se desarrollan en el Capítulo 7, en el que se hace hincapié sobre las operaciones isotérmicas y adiabáticas de flash, así como su natural extensión a cascadas de múltiple etapa.

Los procedimientos gráficos de cálculo basados en el uso del diagrama de McCabe-Thiele, del diagrama de Ponchon-Savarit y del diagrama triangular para sistemas binarios o ternarios se tratan en los Capitulos 8 a ll, incluyendo un corto capítulo sobre destilación discontinua. Cuando pueden aplicarse, los métodos gráficos son todavia muy utilizados y permiten al estudiante visualizar la forma en que se producen los cambios de composición en los separadores de múltiple etapa. En el Capítulo 12 se tratan con detalle los métodos aproximados más útiles para destilación de sistemas multicomponentes, absorción, desorción y extracción. Métodos como los de Fenske-Underwood-Gilliland, Kremser y Edmister resultan valiosos en las consideraciones previas de diseño y simulación y, cuando se conocen a fondo, pueden permitir ampliar fácilmente a otras especificaciones de diseño los resultados de los métodos rigurosos de cálculo que se presentan en el Capítulo 15.

La determinación de la capacidad de flujo y de la eficacia de las etapas del separador se realiza mejor utilizando métodos y datos propios, así como a partir de la experiencia. Sin embargo, en el Capítulo 13 se presentan brevemente métodos aceptables para una rápida estimación preliminar del diámetro del separador y de la eficacia global de las etapas. En el Capítulo 14 se presenta una introducción a la síntesis y a la determinación de la disposición óptimas de separadores para procesos que han de separar una mezcla en más de dos productos.

Los métodos rigurosos de etapa múltiple para sistemas multicomponentes, que se estudian en el Capítulo 15, se basan principalmente en el tratamiento del balance de materia, el balance de energía y las relaciones de equilibrio entre fases, como un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales, tal como han sido inicialmente desarrolladas por Amundson y Pontinen para destilación, y posteriormente por Friday y Smith para diferentes operaciones de separación. Se hace especial hincapié en la comprensión de los algoritmos ampliamente utilizados de la matriz tridiagonal y la matriz de bloque tridiagonal.

El Capítulo 16 presenta una introducción al tema de transferencia de materia aplicado a las operaciones de separación, con especial énfasis en el diseño y operación de columnas de relleno. El último capítulo aborda el importante tema de la conservación de energía en destilación e incluye un método para calcular la eficacia termodinámica que permite comparar procesos alternativos de separación.

El libro se ha diseñado para ser utilizado de diversas formas por estudiantes e ingenieros prácticos. Algunas combinaciones posibles de capítulos son:

1. Curso corto de introducción para estudiantes no graduados:
   Capítulos 1, 2, 3, 8, 10, ll, 16.
2. Curso introductorio de una extensión moderada para estudiantes no graduados:
   Capítulos 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12.
3. Curso avanzado para estudiantes no graduados:
   Capítulos 1, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 15, 17.
4. Curso para postgraduados y auto-estudio por ingenieros prácticos:
   Capítulos 4, 5, 6, 7, 12, 13, 14, 15, 17.

Casi todos los temas del libro se ilustran con un ejemplo detallado. Al final de cada capítulo se propone un amplio número de problemas sobre la temática del mismo. Habida cuenta de que nos encontramos en un período de transición, se utilizan tanto unidades SI como inglesas-USA, con frecuencia simultáneamente. En la última página del libro se presenta una relación de factores de conversión.

El libro comprende también dos apéndices. En el primero de ellos se dan 16 constantes y coeficientes de propiedades físicas procedentes del banco de datos FLOWTRAN de Monsanto para 176 substancias químicas. En el Apéndice II se relacionan las fuentes de los programas de cálculo FORTRAN para la realización de la mayor parte de los tediosos y, a veces, complejos procedimientos de cálculo que se tratan en el libro.

Ernest J. Henley
J. D. Seader

AGRADECIMIENTOS

Este libro se inició en 1970 como una segunda edición de *Stagewise Process Design* por E. J. Henley y H. K. Staffin. Sin embargo, el Dr. Staffin, que actualmente es presidente de Procedyne Corp., New Brunswick, N. Y., no pudo continuar como coautor. De todas formas tenemos que apreciar grandemente su influencia sobre este libro.

El diseño original del libro se realizó con la ayuda del profesor E. C. Roche, Jr., y fue revisado por el profesor D. B. Marsland de la North Carolina State University (Raleigh). Agradecemos a ambos su ayuda en la planificación inicial del libro.

Hemos mantenido estimulantes conversaciones, que nos han ayudado a determinar los temas a tratar, con los profesores R. R. Hughes, de la Universidad de Wisconsin (Madison), C. J. King de la Universidad de California (Berkeley), R. S. H. Mah de la Northwestern University, R. L. Motard de la Washington University, D. L. Salt de la Universidad de Utah, W. D. Seider de la Universidad de Pennsylvania, y A. W. Westerberg de la Carnegie-Mellon University, así como con J. R. Fair y A. C. Pauls de Monsanto Company.

Estamos en deuda con el profesor J. R. F. Alonso, del Swinburn College of Technology (Melbourne, Australia), que ha contribuido a los Capítulos 8 y 16 y nos ha ayudado a reorganizar los Capítulos 1 y 2.

Los profesores Buford D. Smith de la Washington University y Vincent Van Brunt de la Universidad de Carolina del Sur han leído cuidadosamente el borrador del manuscrito y nos han ofrecido muy valiosas sugerencias para su mejora. Hemos tenido la fortuna de contar con su experiencia y sus valiosas directrices.

Numerosos estudiantes de las Universidades de Houston y Utah, incluyendo A. Gallegos, A. Gómez, S. Grover, F. R. Rodrigo, N. Sakakibara, J. Sonntag, L. Subieta y R. Vázquez, nos han prestado una valiosa ayuda en la preparación de ejemplos y problemas.

El borrador del manuscrito fue mecanografiado por Vickie Jones, Marilyn Roberts y Trace Faulkner.

Si, durante estos aparentemente interminables años que hemos trabajado en el libro, nos hemos olvidado de algunos contribuidores que no figuran en estos agradecimientos, rogamos que nos disculpen: nuestra fuerza está disminuida y nuestra memoria se ha oscurecido.

Agradecemos al paciente equipo editorial de John Wiley, incluyendo a Thurman R. Poston, Andy Ford y Caro1 Beasley, por su amable tolerancia a lo largo de 10 años de cambios de progamación, autores y contenidos, así como por su cortés aceptación de incontables retrasos. Nuestro agradecimiento también a Ann Kearns y Deborah Herbert del equipo de producción de John Wiley por su exquisito trabajo.

E. J. H
J. D. S.

ÍNDICE **ANALÍTICO**

Notación

1. Procesos de separación 1
2. Equipo para contacto de fase múltiple 49
3. Diagramas termodinámicos de equilibrio 95
4. Equilibrio entre fases a partir de ecuaciones de estado 151
5. Propiedades de equilibrio a partir de correlaciones de coeficientes de actividad 199
6. Especificación de variables de diseño 261
7. Vaporización y condensación parcial de equilibrio 295
8. Cálculos gráficos de múltiples etapas por el método de McCabe-Thiele 335
9. Destilación discontinua 395
10. Cálculos gráficos de etapa múltiple por el método de Ponchon-Savarit 408
11. Cálculos de extracción en diagramas triangulares 449
12. Métodos aproximados para separaciones en múltiple etapa de sistemas multicomponentes 467
13. Capacidad y eficacia de las etapas 549
14. Síntesis de secuencias de separación 579
15. Métodos rigurosos para separaciones multicomponentes en etapa múltiple 611
16. Operaciones de contacto continuo diferencial: Absorción de gases 685
17. Conservación de energía y eficacia termodinámica 743

Apéndices

I. Constantes y coeficientes de propiedades físicas 783
II. Fuentes de los programas de ordenador 795

índice de autores 799

índice alfabético 805

NOTACIÓN

Letras mayúsculas y minúsculas

A	factor de absorción de un componente, definido por (12-48); área de la sección transversal total de un plato
A, B	parámetros en la ecuación de Redlich-Kwong, definidos de (4-42) a (4-45); parámetros en la ecuación de Soave-Redhch-Kwong, definidos de (4-108) a (4-l Il)
$A_0, A_1, \ldots A_{14}$	constantes en las ecuaciones de Chao-Seader (5-12) y (5-13)
* A_1, A_2, A_3	constantes en la ecuación de Antoine de presiones de vapor, (4-69)
A_a	área de la sección transversal activa de un plato
A_d	área de la sección transversal descendente de un plato
A_h	área total del plato
A_i, B_i, C_i	constantes en la ecuación empírica de entalpías en fase vapor, dadas en el Ejemplo 12.8
A_j, B_j, C_j, D_j	parámetros del balance de materia, definidos de (15-8) a (15-11)
A_{ij}	constante en la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, definida por (4-l 13); parámetro de interacción binaria en la ecuación de van Laar, (5-26)
A'_{ij}	constante de interacción binaria en la ecuación de van Laar, definida por (5-31)
a	actividad de un componente en una mezcla, definida por (4-18); área interfacial por unidad de volumen
a	parámetro definido en (4-103)

* Indica que las constantes o coeficientes están tabulados para 176 especies en el Apéndice l.

Las letras en negrita son vectores; las letras en negrita con una barra encima son matrices.

a, b	, constantes de la ecuación de van der Waals (4-35); constantes de la ecuación de Redlich-Kwong, (4-38); constantes de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong (4- 102)
$*a_1, a_2, \ldots a_5$	constantes en (4-59) para la capacidad calorífica del gas ideal
a_i, b_i, c_i	constantes en la ecuación empírica de la entalpía del líquido en el Ejemplo 12.8
a_{ij}	parámetro de grupo de interacción binaria en la ecuación UNI-FAC
B	flujo del producto de colas; flujo del producto de refinado exento de disolvente; función de disponibilidad definida por (17-2 1)
B	flujo del producto refinado
b	flujo de componente en el producto de colas
C	número de componentes de una mezcla; parámetro de capacidad de Souders y Brown definido por (13-3); concentración molar
$c1$, $c2$	constantes de integración en (4-10) y (4-l 1), respectivamente
C_D	coeficiente de rozamiento en (13-2)
C_F	factor de capacidad en (13-5) dado en la Fig. 13.3; parámetro de transferencia de materia en (16-43)
C^o_{Pv}	capacidad calorífica del gas ideal
D'	flujo de destilado; flujo de extracto exento de disolvente
D	flujo de extracto: densidad en la pag. SO: flujo de destilado
D_T	diámetro de columna o de tanque
D_{AB}	difusividad de A en B
d	flujo de componente en el destilado
d_p	diámetro de la gota
E	flujo de masa de la fase de extracto; factor de extracción definido por (12-80); función del equilibrio entre fases definida por (I5-2), (5H-59) y (15-74)
E_o	eficacia global del plato (etapa) definida por (13-8)
E_L	eficacia de Murphree del plato basada en la fase líquida
E_V	eficacia de Murphree del plato basada en la fase vapor
e	flujo de arrastre
F	flujo de alimentación; fuerza; función en general; factor de relleno en la Tabla 16.6
F_b	fuerza de flotación
F_d	fuerza de rozamiento

F_F	factor de espuma en (13-5)
F_g	fuerza de gravitación
F_{HA}	factor de área de orificio en (13-S)
F_{LV}	relación de energía cinética definida en la Fig. 13.3
F_{ST}	factor de tensión superficial en (13-5)
F	varianza (grados de libertad) en la regla de las fases de Gibbs
f	fugacidad definida por (4-11); función; flujo de compopnente en la alimentación
f'	derivada de una función
f^o	fugacidad de una especie pura
f_1, f_2, f_3	correcciones de propiedad para transferencia de materia dadas por (16-47) a (16-49)
G	energía libre de Gibbs; número de subgrupos dados por (14-2); flujo de gas
G'	flujo de gas inerte (portador)
G''	velocidad másica del gas
G_{ij}	parámetro binario de interacción en la ecuación NRTL definido por (S-59)
g	energía libre de Gibbs por mol; aceleración de la gravedad
$\bar{g}$	energía libre de Gibbs parcial molar
g_c	factor de conversión fuerza-masa
g^E	energía libre de Gibbs en exceso por mol, definida por (5-l)
$\bar{g}^E$	energía libre de Gibbs parcial molar en exceso, definida por (5-2)
g_{ij}	energía de interacción en la ecuación NRTL dadas en (5-60) y (5-61)
H	entalpía por mol; entalpía del vapor por mol en el método de Ponchan-Savarit del Capítulo 10; altura del tanque; función del balance de energía definida por (15-5) y (15-60)
$\bar{H}$	entalpía parcial molar
H'	constante de la ley de Henry = y_i/x_i
$HETP$, $HETS$	altura de relleno equivalente a un plato (etapa) teórico (de equilibrio)
HTU, H	altura de una unidad de transferencia de materia, definida en la Tabla 16.4
H^E	entalpía en exceso por mol
$\bar{H}^E$	entalpía en exceso parcial molar definida por (5-3)

H_V^o	entalpía del gas ideal por mol
h	altura de líquido; parámetro de la ecuación de Redlich-Kwong, definido por (4-46); entalpía del líquido por mol en el método de Ponchon-Savarit del Capítulo 10
J	densidad de flujo molar con relación a la velocidad media de la corriente
K	relación de equilibrio vapor-líquido (valor-K), definida por (l-3); coeficiente global de transferencia de materia
K	coeficiente global de transferencia de materia para difusión unimolecular
K_D	relación de equilibrio líquido-líquido (coeficiente de distribución), definida por (l-6)
K'_D	relación modificada de equilibrio líquido-líquido, definida por (l-9)
$K_G a$	coeficiente volumétrico global de transferencia de materia basado en la fase gaseosa
$K_L a$	coeficiente volumétrico global de transferencia de materia basado en la fase liquida
k	coeficiente de transferencia de materia
k'	coeficiente de transferencia de materia para difusión unimolecular
k_h	constante de la ley de Henry definida en la Sección 3.14
k_{ij}	parámetro de interacción binaria en (4-l 13)
L	flujo de líquido; flujo de líquido en la sección de rectificación; flujo inferior o de la fase de refinado en extracción
$\bar{L}$	flujo de líquido en la sección de agotamiento
L'	flujo de líquido inerte (portador); flujo de líquido en la sección intermedia
L''	velocidad másica del líquido
LW	trabajo termodinámico perdido en (17-22)
L_R	flujo del reflujo
L_V	longitud de tanque
l	constante en UNIQUAC y UNIFAC
l_T	altura de relleno; flujo de componente en la corriente líquida
$*M$	masa molecular; función del balance de materia definida por (15-1) y (15-58)
m	parámetro de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong dado después de (4-103)

$\mathcal{M}$	número de moles
N	número de etapas de equilibrio; densidad de flujo molar con relación a un observador estacionario
NTU, N	número de unidades de transferencia definidas en la Tabla 16.4
N_A	número de variables adicionales
N_a	número real de platos
N_D	número de variables de diseño independientes (grados de libertad o varianza), dadas por (6-l)
N_E	número de ecuaciones o relaciones independientes
N_R	número de variables redundantes
N_V	número de variables
n	número de moles; número de componentes
P	presión; punto de diferencia definido por (1 l-3); número de productos
P', P''	puntos de diferencia en el método de Ponchon-Savarit del Capítulo 10; puntos de diferencia en el método del diagrama triangular para extracción, en el Capítulo ll, cuando existen ambas secciones de agotamiento y enriquecimiento
$*P_c$	presión crítica de una especie
P_r	presión reducida = P/P_c
P_s	presión de vapor (presión de saturación de una especie pura)
P	número de fases presentes
P	presión parcial [dada por (3-2) cuando se cumple la ley de Daltan]; función definida por (15-14)
Q	velocidad de transmisión de calor
Q_k	parametro de área para el grupo k en la ecuación UNIFAC
q	superficie relativa de una molécula tal como se utiliza en las ecuaciones UNIFAC y UNIQUAC; parámetro del método de McCabe-Thiele definido por (8-29); calor transmitido por unidad de flujo; función definida por (15-15)
R	relación de reflujo = L/D; flujo de masa de la fase de refinado; número de componentes; constante universal de los gases, 1,987 cal/mol·°K o Btu/lb-mol·°R, 8,314 J/mol-kg·°K o Pa·m^3/mol-kg·°K, 82,05 atm·cm^3/mol-g °K, 0,7302 atm·ft^3/mol-lb·°R, 10,73 psia·ft^3/mol-lb·°R
R_k	parámetro de volumen para el grupo k en la ecuación UNIFAC

r	número relativo de segmentos por molécula tal como se utilizan en las ecuaciones UNIFAC y UNIQUAC; función definida por (15-18)
S	flujo de sólidos; flujo de corriente lateral; entropía; flujo de disolvente en extracción; factor de agotamiento definido por (12-61); número de secuencias de separación; área de la sección transversal
Sc	número de Schmidt definido por (16-45)
S_j	función del punto de burbuja definido por (15-21); flujo adimensional de la corriente lateral de vapor = W_j/V_j
S_x, S_y	funciones de sumatorio de fracción molar definidas por (15-3) y (15-4)
s	entropía por mol
s^E	entropía en exceso por mol
$\bar{s}^E$	entropía en exceso parcial molar, definida por (5-3)
s_j	flujo adimensional de la corriente lateral de líquido = U_j/L_j
T	temperatura; número de métodos de separación
T	temperatura en °F
$^*T_c$	temperatura crítica de una especie
T_o	temperatura de referencia para la entalpía en (4-60)
T_r	temperatura reducida = T/T_c
T_{ij}	parámetro de interacción binaria definido por (5-71) para la ecuación UNIQUAC y por (5-80) para la ecuación UNIFAC
	tiempo; factor escalar de atenuación en (15-49), (15-67) y (15-78)
U	velocidad superficial; velocidad media; inverso del factor de extracción, definido por (12-81); número de escisiones únicas dadas por (14-3); flujo de la corriente líquida lateral
U_c	velocidad superficial media de la fase continua en la dirección descendente de un extractor
U_d	velocidad superficial media de la fase discontinua (gota) en la dirección ascendente de un extractor
U_f	velocidad de inundación
u_o	velocidad de ascenso característica para una sola gota, dada por (13-19)
$\bar{u}_c$	velocidad media real de la fase continua, definida por (13-13)
$\bar{u}_d$	velocidad media real de la fase discontinua, definida por (13-12)
$\bar{u}_r$	velocidad media de ascenso de la gota con relación a la fase continua en un extractor

u_{ij} energía de interacción en la ecuación UNIQUAC en (5-71)

V flujo de vapor; volumen; flujo de vapor en la sección de rectificación; flujo superior o de la fase de extracto en extracción; velocidad en la pág. 86

$\bar{V}$ flujo de vapor en la sección de agotamiento

Vi volumen del tanque

v volumen por mol; flujo de componente en la corriente de vapor

$\bar{v}$ volumen parcial molar

W líquido que queda en el calderín; flujo de la corriente lateral de vapor; flujo de trabajo

W_s trabajo de árbol

X relación másica de componentes en la fase líquida o en la fase de refinado; parámetro en (12-40); variable general de salida; fracción molar de grupo en (5-79)

x fracción molar en la fase líquida; fracción de masa en la fase líquida o en la fase de refinado (flujo inferior)

Y relación másica de componentes en la fase de vapor o de extracto; parámetro en (12-40)

Y fracción molar en la fase de vapor; fracción de masa en la fase de vapor o de extracto (flujo superior)

y^* fracción molar del vapor en equilibrio con la composición del líquido que sale de la etapa

Z factor de compresibilidad, definido por (4-33); elevación; distancia

$\bar{Z}$ número de coordinación en las ecuaciones UNIQUAC y UNIFAC

$^*Z_c$ factor de compresibilidad en el punto crítico

z fracción molar

Letras griegas

$\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \delta_i$ constantes en la ecuación empírica del valor-K dadas en el Ejemplo 12.8

$\alpha_j, \beta_j, \gamma_j$ parámetros del balance de energía, definidos por (15-24) a (15-26)

α_{ij} volatilidad relativa del componente i con respecto al componente i, definido por (l-7); constante en la ecuación NRTL, (5-29)

β_{ij} selectividad relativa del componente i con respecto al componente i, definida por (l-8)

Γ_k coeficiente de actividad residual de grupo k en la mezcla real, dado por (5-77)

$\Gamma_k^{(i)}$ coeficiente de actividad residual de grupo k en una mezcla de referencia que solamente contiene moléculas de tipo i

γ coeficiente de actividad de un componente en una mezcla, definido por (4-19) y (4-20)

A operador de diferencia; flujo neto de componente en (8-3)

$*\delta$ parámetro de solubilidad, definido por (5-6)

ϵ tolerancia de convergencia, definida por (15-31)

ϵ_1 tolerancia de convergencia, definida por (15-5 1)

ϵ_2 tolerancia de convergencia, definida por (15-53)

ϵ_3 tolerancia de convergencia, definida por (15-76)

ζ constante de la ecuación de Winn para mínimas etapas de equilibrio, definida por (12-14)

η constante en (5-52); eficacia de platos de Murphree, definida por (15-73); eficacia termodinámica, definida por (17-24) y (17-25)

Θ parámetro en (12-118)

θ fracción de área, definida por (5-70); raíz de la ecuación de Underwood, (12-34)

θ_m fracción de área de grupo m definida por (5-78)

Λ_{ij} parámetro de interacción binaria en la ecuación de Wilson, (5-28)

λ calor latente de vaporización por mol de un líquido

λ_{ij} energía de interacción en la ecuación de Wilson

μ potencial químico, definido por (4-4); viscosidad

ν° coeficiente de fugacidad de especies puras, definido por (4-13)

$\nu^{(o)}$ coeficiente de fugacidad de un fluido puro simple (w=O) en (5-11)

$\nu^{(1)}$ corrección del coeficiente de fugacidad en (5-l 1) para tener en cuenta la desviación de un fluido puro real ($\omega \neq 0$) de un fluido simple (w = 0)

$\nu_k^{(i)}$ número de grupos de la clase k en la molécula i

ξ volumen de líquido constante en (4-79)

ρ densidad

σ tensión superficial

τ suma de los cuadrados de las diferencias definida por (15-32)

τ_1 suma de las diferencias en (15-51)

τ_2 suma de los cuadrados de las diferencias normalizadas en (15-53)

τ_3 suma de los cuadrados de las funciones de discrepancia en (15-75)

τ_{ij} parámetro de interacción binaria en la ecuación NRTL, (5-29)

Φ fracción de volumen definida por (5-5); parámetros en la ecuación de Underwood, (12-30) y (12-31)

$\bar{\Phi}$ fracción de volumen local definida por (5-38)

ϕ coeficiente de fugacidad de un componente en una mezcla, definido por (4-16) y (4-17); parámetro de transferencia de materia en (16-43)

ϕ_A, ϕ_{AE}, ϕ_{AX} fracción de especies no absorbidas, definidas en (12-56) y (12-58), donde E representa el enriquecedor y X representa el agotador en la Fig. 12.24

ϕ_E fracción de especies no extraídas

ϕ_S, ϕ_{SE}, ϕ_{SX} fracción de especies no agotadas, definida por (12~60), donde E representa el enriquecedor y X representa el agotador en la Fig. 12.24

ϕ_U fracción de especies no transferidas al refinado

ϕ_d retención volumétrica fracciona1 media de la fase dispersa en un extractor.

φ constante en la ecuación de Winn para el mínimo de etapas de equilibrio, definida por (12.14)

Ψ fracción de segmento, definida por (5-69); parámetro de asociación en (16-4)

ψ relación molar de vapor a alimentación; parámetro de transferencia de materia en (16-46)

$^*\omega$ factor acéntrico de Pitzer, definido por (4-68)

Subíndices

B colas; ebullidor, etapa de cola

BA etapa de cola en un absorbedor

BE etapa de cola en un enriquecedor

BX etapa de cola en un agotador

c C-ésimo componente; condensador

D destilado; condensador; fase discontinua

F alimentación

G gas

HK clave pesado

HHK más pesado que el clave pesado

K	componente clave
L	fase líquida
LK	clave ligero
LLK	más ligero que el clave ligero
m	valor medio
R	ebullidor; sección de rectificación
s	corriente lateral; disolvente en la fase de extracto; sección de agotamiento; etapa de cabeza en el agotador
T	etapa de cabeza; total
TE	etapa de cabeza en el enriquecedor
TP	punto triple
TX	etapa de cabeza en un agotador
V	fase vapor
W	inertes en la fase de refinado; líquido en el calderín
avg	promedio
b	punto normal de ebullición
c	fase continua
d	fase dispersa
e	elemento; valor efectivo medio
eq	equivalente
f	condición de inundación
	componente en particular; en la interfase
i, j	componente *i* en una corriente que abandona la etapa j
irr	irreversible
m	medio (promedio); mezcla de dos fases
min	mínimo
0	condición inicial; condición de reservorio infinito
	componente de referencia
s	condición de saturación
	total
co	zona de corte en condiciones de reflujo mínimo

Superíndices

C	contribución combinatoria1

E	fase de extracto; exceso
I, II	fase líquida en particular
R	fase de refinado; contribución residual
T	transposición de un vector
(k)	k-ésima fase; índice de iteración
^{o}	especies puras
∞	a dilución infinita
	perteneciente a la sección de agotamiento
$*$	en equilibrio

Abreviaciones

AES	agente energético de separación
AMS	agente material de scparacion
atm	atmósfera
bbl	barril, tonel
Btu	unidad británica de calor
°C	grados Celsius, K-272,15
cal	caloría
cfs	pies cúbicos por segundo
c m	centímetro
cp	centipoise
cw	agua de refrigeración
°F	grados Fahrenheit, “R-459,67
ft	pie
g	gramo
gal	galón
mol-g	mol-gramo
gpm	galones por minuto
Hp	caballo de vapor
h	hora
in.	pulgada
J	julio
°K	grados Kelvin
kg	kilogramo

mol-kg	mol-kilogramo
lb	libra de masa
lbf	libra de fuerza
mol-lb	mol-libra
m	metro
min	minuto
mm	milímetro
N	Newton
psi	libras fuerza por pulgada cuadrada
psia	libras fuerza por pulgada cuadrada absolutas
°R	grados Rankine
s	segundo
Stm	vapor de agua

Prefijos

M	mega (10^6)
k	kilo (10^3)
m	mili (10^{-3})
μ	micro (10^{-6})

Símbolos matemáticos

exp	función exponencial
Lim	valor límite
ln	logaritmo natural
log	logaritmo decimal
π	pi (3,1416)
Π	productorio
Σ	sumatorio
	se reemplaza por
0	las llaves contienen los argumentos de una función; p. e. $f\{x, y\}$

1
PROCESOS DE SEPARACIÓN

El proceso de separación en contracorriente puede definirse como un proceso en el que dos fases fluyen en contacto en contracorriente para producir un gradiente de concentración entre la entrada y la salida. El hecho dominante es el gradiente de concentración y el objetivo del proceso es alcanzar un cambio de concentración de uno o más componentes de la alimentación.

Mott Souders, Jr., 1964

La separación de mezclas en componentes esencialmente puros es de capital importancia en la fabricación de productos químicos. La mayor parte del equipo de una planta química típica tiene como fin la purificación de materias primas, productos intermedios y productos finales, mediante las operaciones de transferencia de materia en múltiple fase que se describen cualitativamente en este capítulo.

Las operaciones de separación son procesos de transferencia de materia entre fases debido a que implican la creación, mediante la adición de calor, como ocurre en *destilación* o de un agente material, como en absorción o extracción, de una segunda fase, y la subsiguiente separación selectiva de componentes químicos de la mezcla monofásica original por transferencia hacia la nueva fase creada. En este capítulo se introducen las bases termodinámicas para el diseño de etapas de equilibrio, como es el caso de columnas de destilación y extracción. Se consideran *contactores* de fase múltiple con diferentes formas de flujo.

Este capítulo incluye tambien la descripción cualitativa de separaciones basadas en la transferencia de materia de interfase (diálisis, permeación, electrodiálisis, etc.), estudio de los criterios de propiedades físicas sobre los que se basa la elección de las operaciones de separacion. los factores económicos pertinentes para el diseño del equipo, asi como una introducción a la síntesis de diagramas de flujo de procesos.

1.1 Procesos químicos industriales

Los procesos químicos industriales manufacturan productos que difieren en la naturaleza química de las alimentaciones del proceso, que son materias primas naturales de los reinos mineral, animal o vegetal, productos intermedios, productos químicos comerciales, o residuos. En la Fig. 1.1 se muestra un proceso de !a Great Canadian Oil Sands, Ltd. (GCOS), que produce nafta, queroseno, gas-oil, gas combustible, coque y azufre a partir de arenas bituminosas Canadian Athabasca, una mezcla natura1 de granos de arena, arcilla fina, agua y un hidrocarburo crudo lla-

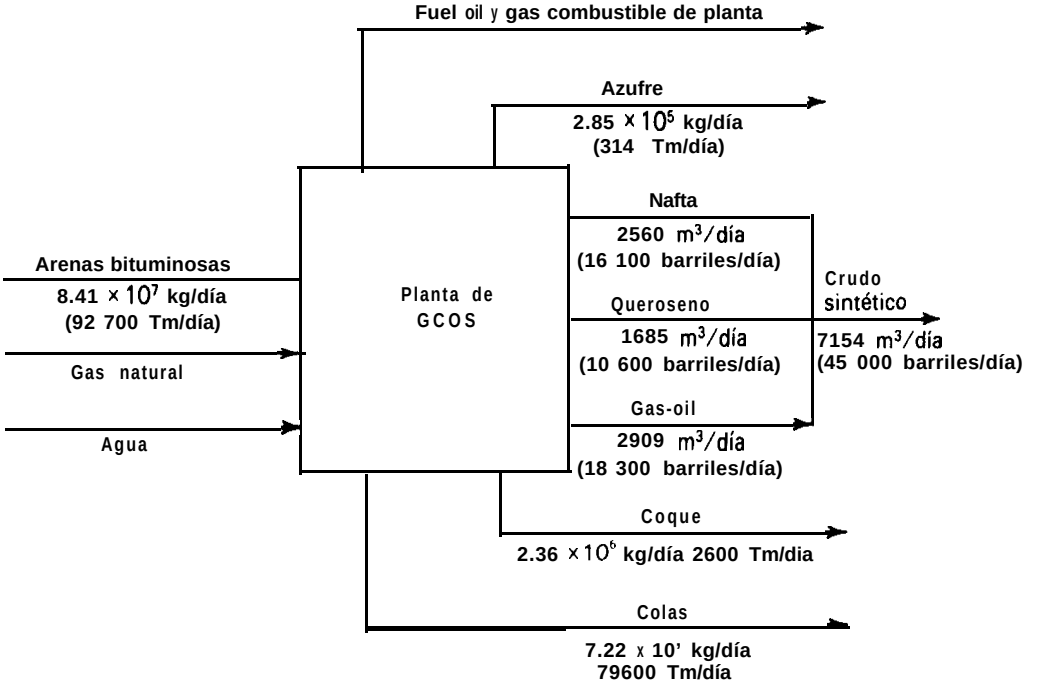


Figura 1.1 Proceso GCOS para la producción de crudo de petróleo sintético a partir de arenas bituminosas Canadian Athabasca.

mado *bitumen.*[1] Constituye un ejemplo del creciente número de procesos diseñados para obtener productos petrolíferos a partir de materias primas diferentes del petróleo.

Una planta química comprende diferentes tipos de operaciones que se realizan bien por ***cargas*** o en forma continua. Estas operaciones pueden clasificarse en la siguiente forma:

Operaciones clave

Reacción química
Separación de productos químicos
Separación de fases

ti

Operaciones auxiliares

Comunicación o retirada de calor (para modificar la temperatura o la condición de las fases)
Comunicación o retirada dc trabajo (para modificar la presión)
Mezcla o división
Aglomeración de solidos mediante reduccion de tamaños
Scparacion dc solidos por tamaños

Para rcprcscntar los procesos quimicos se utilizan con frecuencia ***diagramas de*** flujo *dc* bloques Tales diagramas indican. mediante bloques. las etapas clave del proceso. tanto dc reaccion química corno de scparacion. Un detalle considerablemente mayor se presenta en los *diagramas de* flujo ***del proceso.*** que incluyen también las operaciones auxiliares y utilizan simbolos que representan el tipo de equipo utilizado

Fn la Fig. 1.2 se muestra un *diagrama* ***de flujo dc bloques de un*** proceso continuo para la fabricacion de cloruro de hidrogeno anhidro a partir de vapor de cloro e hidrógeno electrolitico.[2] El corazón del proceso es el reactor químico donde tiene lugar la reacción a alta temperatura $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$. El resto del equipo consiste exclusivamente en hombas y compresores para introducir las alimentaciones en el reactor y transportar el producto hasta el almacenamiento, así como un cambiador de calor para enfriar el producto de la reacción. En este proceso no es preciso purificar la alimentacion, ya que en el reactor se produce una conversión completa del cloro cuando se utiliza un ligero exceso de hidrógeno. y el producto, que consiste en 99% de cloruro de hidrógeno con pequeñas cantidades de H_2, N_2, H_2O, CO y CO_2, no requiere purificación. Este tipo de procesos comerciales tan sencillos, que no requieren equipo para la separación de especies químicas, son muy poco frecuentes.

En algunos procesos químicos industriales no intervienen reacciones químicas sino solamente operaciones para la separación de especies químicas y fases, junta-

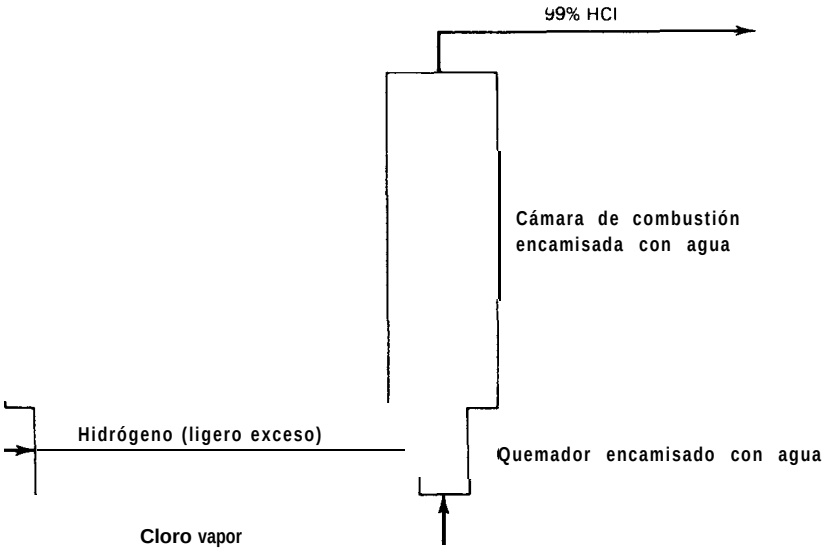


Figura 1.2 Proceso de síntesis para la producción de HCl anhidro.

mente con el equipo auxiliar necesario. En la Fig. 1.3 se muestra un proceso típico, en el que gas natural húmedo se separa de forma continua en hidrocarburos parafínicos ligeros mediante un tren de separadores que incluye un absorbedor, un absorbedor con calderín y cinco columnas de destilación.[3] Aunque no se muestra en la figura, pueden ser necesarias otras operaciones de separación para deshidratar y acondicionar el gas. Por otra parte, si se desea, es posible separar también nitrógeno y helio.

En muchos de los procesos químicos interviene, por lo menos, un reactor químico acompañado de un cierto número de separadores. Un ejemplo lo constituye el proceso continuo de hidratación directa de etileno a alcohol etílico.[4] El corazón del proceso es un reactor catalítico de lecho fijo que opera a 299°C y 6,72 MPa (570°F y 975 psia) en el que tiene lugar la reacción $C_2H_4 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH$. Debido a las limitaciones termodinámicas del equilibrio, la conversión de etileno por paso en el reactor es tan sólo del 5%. Por tanto, se requiere una gran recirculación para obtener una conversión esencialmente completa en el proceso. Si se dispusiese de etileno puro como materia prima y no existiesen reacciones laterales, se podría realizar el proceso relativamente sencillo de la Fig. 1.4. Este proceso utiliza un reactor, un condensador parcial para la recuperación de etileno y una columna de rec-

*, Véase la Tabla 1.1.

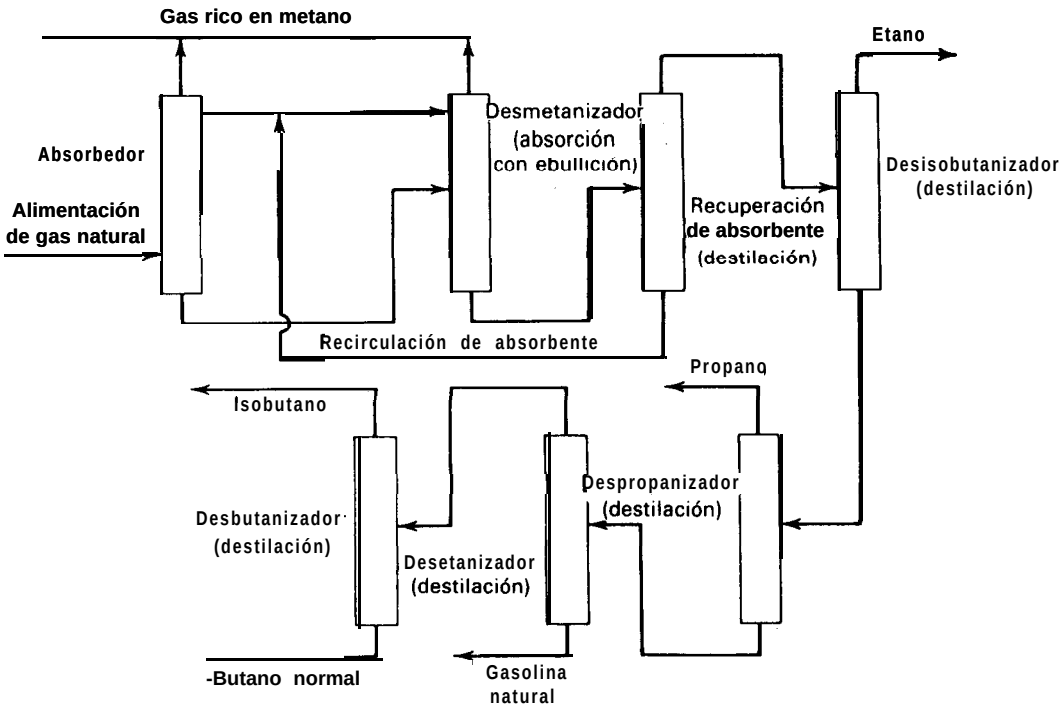


Figura 1.3 Proceso para la recuperación de hidrocarburos ligeros a partir de gas natural.

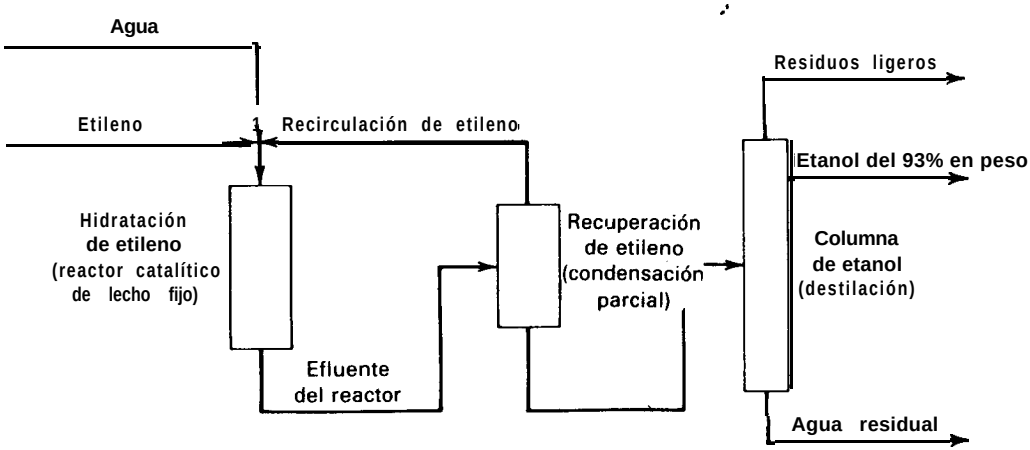


Figura 1.4 Proceso hipotético para la hidratación de etileno a etanol.

tificación para producir etanol de composición próxima a la del azeótropo. Desafortunadamente, tal como suele ocurrir en las situaciones industriales, concurren una serie de factores que aumentan grandemente la complejidad del proceso, en especial por lo que respecta a las necesidades de separación. Tales factores comprenden impurezas en la alimentación de etileno y reacciones laterales que afectan al etileno y a impurezas de la alimentación, tales como propileno. En consecuencia, el sistema de separación debe tratar también éter etílico, alcohol isopropílico, acetaldehído y otros productos. En la Fig. 1.5 se muestra un esquema del proceso industrial resultante. Después de la reacción de hidratación, un condensador parcial y un absorbedor de agua, que operan a alta presión, recuperan el etileno para la recirculación. El vapor procedente del flash de baja presión es lavado con agua para evitar pérdidas de alcohol. En la columna de destilación de crudo se obtiene por cabeza etanol crudo concentrado conteniendo éter etílico y acetaldehído, que posteriormente es hidrogenaao en fase de vapor para convertirlo en etanol. El éter etílico es separado por destilación en la torre de ligeros finales y lavado con agua. El producto final se obtiene por rectificación en la torre de purificación final, donde

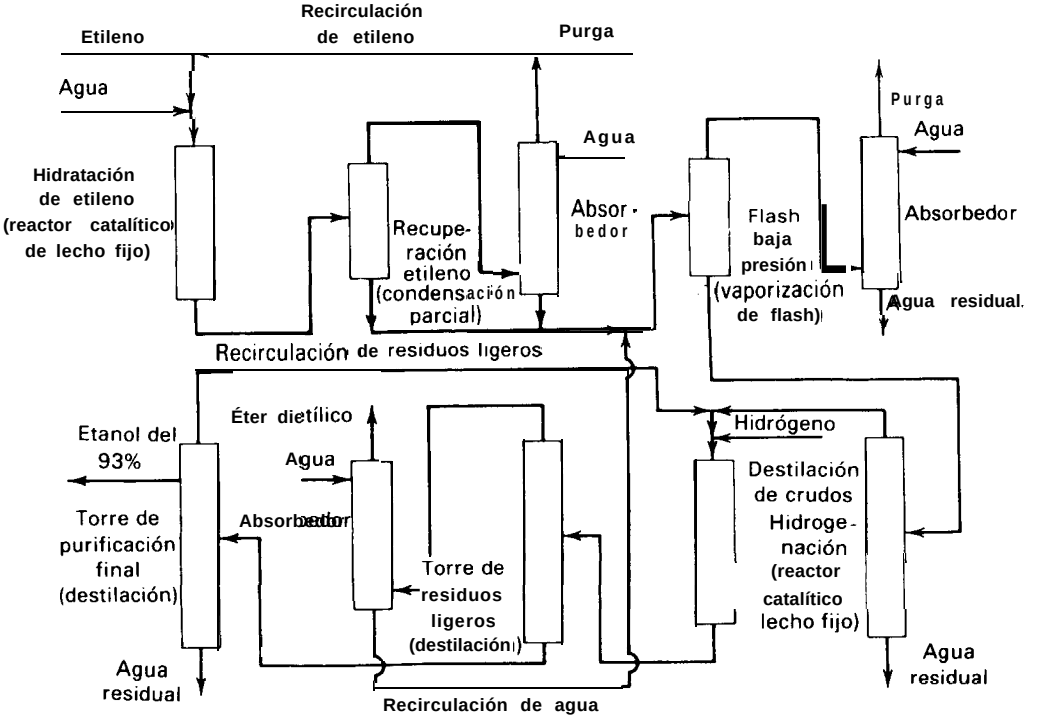


Figura 1.5 Proceso industrial para la hidratación de etileno a etanol.

se obtiene etanol acuoso del 93%, que se retira por un plato situado algunas unidades por debajo del plato superior de la torre; los ligeros finales se concentran en la sección de platos situada por encima del plato del que se retira el producto y se recirculan al reactor de hidrogenación catalítica; y el agua residual se separa por el fondo de la torre. Además de los separadores que se muestran en el esquema, pueden necesitarse separadores adicionales para concentrar el etileno que entra como alimentación del proceso y para separar potenciales venenos del catalizador.

Los ejemplos anteriores sirven para ilustrar la gran importancia de las operaciones de separación en la mayoría de los procesos industriales. Tales operaciones se utilizan no sólo para separar mezclas de alimentación en sus componentes sino también, cuando se usan en conjunción con reactores químicos, para purificar la alimentación del reactor, para recuperar reactantes que salen del reactor para su recirculación, para recuperar subproductos, así como recuperar y purificar productos con el fin de que cumplan ciertas especificaciones. Algunas veces una operación de separación, como ocurre en la absorción de SO_2 con una suspensión de caliza, puede ir acompañada simultáneamente de una reacción química que sirve para facilitar la separación.

1.2 Operaciones de separación por transferencia de materia de interfase

Si la mezcla que se ha de separar es una disolución homogénea de una sola fase (gaseosa, líquida o sólida), generalmente es preciso generar una segunda fase antes de que pueda llevarse a cabo económicamente la separación de una especie química. Esta segunda fase se puede generar por medio de un ***agente energético de separación*** (AES) o por medio de un ***agente material de separación*** (AMS), tal como un disolvente o un absorbente.

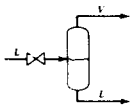
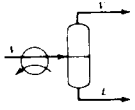
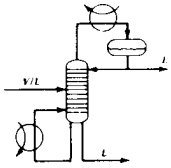
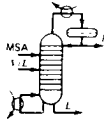
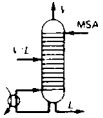
En algunas separaciones pueden utilizarse ambos tipos de agentes.

La aplicación de un AES implica la transferencia de calor y/o trabajo hacia o desde la mezcla objeto de separación. Alternativamente, se puede generar una segunda fase por reducción de la presión.

Un AMS puede ser parcialmente inmiscible con una o más de las especies de la mezcla. En este caso, el AMS es generalmente el componente de mayor concentración en la segunda fase. Alternativamente, el AMS puede ser totalmente miscible con la mezcla pero alterar selectivamente las volatilidades de las especies con el fin de facilitar una más completa separación de ciertas especies cuando se utiliza conjuntamente con un AES, tal como ocurre en la destilación extractiva.

Con el fin de lograr una separación de especies químicas es preciso que exista un potencial de las diferentes especies para su distribución en diferentes proporciones entre las dos fases. Este potencial está controlado por la termodinámica del equilibrio, y la velocidad de acercamiento a la composición de equilibrio está regida

Tabla 1.1 Operaciones de separación continua basadas en la transferencia de materia de interfase

Operación básica	Símbolo[b]	Fase inicial o de alimentación	Fase generada o añadida	Agente(s) de separación[c]	Ejemplo industrial[d]
Vaporización de flash[e] (1)		Líquido	Vapor	Reducción de presión	Recuperación de agua a partir de agua de mar (Vol. 22, p. 24)
Condensación parcial[f] (2)		Vapor	Líquido	Transmisión de calor (AES)	Recuperación de H_2 y N_2 a partir de amoniaco por condensación y separación de fases a alta presión (Vol. 2, pp. 282-283)
Destilación[f] (3)		Vapor y/o líquido	Vapor y líquido	Transmisión de calor (AES) y a veces transmisión de trabajo	Estabilización de la gasolina natural para separar el isobutano e hidrocarburos de menor peso molecular (Vol. 15, p. 24)
Destilación extractiva[e] (4)		Vapor y/o líquido	Vapor y líquido	Disolvente líquido (AMS) y transmisión de calor (AES)	Separación de tolueno a partir de aromáticos de puntos de ebullición próximos utilizando fenol como disolvente para mejorar la separación (Vol. 20, p. 541)
Absorción con ebullición[f]. (5)		Vapor y/o líquido	Vapor y líquido	Absorbente (AMS) y transmisión de calor (AES)	Separación de etano e hidrocarburos de menor peso molecular procedentes del producto de cabeza del fraccionador principal de una planta de craqueo catalítico (Vol. 15, pp. 25-26)

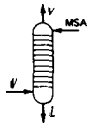
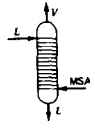
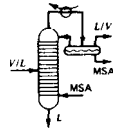
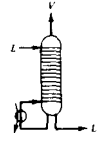
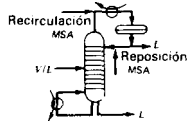
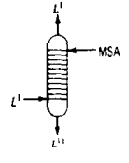
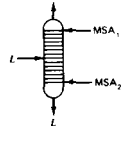
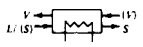
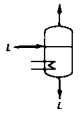
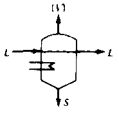
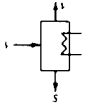
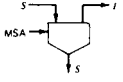
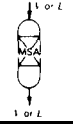
Absorción[a] (6)		Vapor	Líquido	Absorbente líquido (AMS)	Separación del dióxido de carbono de los productos de combustión por absorción con disoluciones acuosas de etanolamina (Vol. 4, p. 358,362)
Stripping" (7)		Líquido	Vapor	Vapor de stripping (AMS)	Stripping con vapor de agua de nafta, queroseno, y cortes laterales de gas-oil procedentes de una unidad de destilación de crudo para separar los residuos ligeros (Vol. 15, pp. 17-18)
Stripping con reflujo (destilación con vapor de agua)' (8)		Vapor y/o líquido	Vapor y líquido	Vapor de stripping (AMS) y transmisión de calor (AES)	Destilación a vacío de crudo reducido utilizando vapor de agua como agente de stripping (Vol. 15, p. 55)
Stripping con ebullición" (9)		Líquido	Vapor	Transmisión de calor (AES)	Separación de residuos ligeros de un corte de nafta (Vol. 15, p. 19)
Destilación azeotrópica (10)		Vapor y/o líquido	Vapor y líquido	Líquido arrastrador (AMS); transmisión de calor (AES)	Separación de ácido acético a partir de **agua** utilizando acetato de *n*-butilo como arrastrador para formar un azeótropo con **agua** (Vol. 2, p. 851)
Extracción líquido-líquido" (11)		Líquido	Líquido	Líquido disolvente (AMS)	Utilización de propano como disolvente para desasfaltar un crudo reducido (Vol. 2, p. 770)
Extracción líquido-líquido (dos disolventes) (12)		Líquido	Líquido	Dos disolventes líquidos (AMS y A_2MS)	Utilización de propano y de ácido cresílico como disolventes para separar parafinas de aromáticos y naftalenos (Vol. 15, págs 57-58)

Tabla 1.1 (Cont.)

Operación básica	Símbolo[b]	Fase inicial o de alimentación	Fase generada o añadida	Agente(s) de separación[a]	Ejemplo industrial[a]
Secado (13)		Líquido y con frecuencia sólido	Vapor	Gas (AMS) y/o transmisión de calor (AES)	Eliminación de agua del cloruro de polivinilo con aire caliente en un secadero rotatorio (Vol. 21, pp. 375-376)
Evaporación (14)		Líquido	Vapor	Transmisión de calor (AES)	Evaporación de agua de una disolución de urea en agua (Vol. 21, p. 51)
Cristalización (15)		Líquido	Sólido (y vapor)	Transmisión de calor (AES)	Cristalización de p-xileno a partir de una mezcla con m-xileno (Vol. 22, pp. 487-492)
Desubhmación (16)		Vapor	Sólido	Transmisión de calor (AES)	Recuperación de anhidrico ftálico a partir de gas conteniendo N_2, O_2, CO_2, CO, H_2O y otros compuestos orgánicos por condensación al estado sólido (Vol. 15, p. 451)
Lixiviación (17)		Sólido	Líquido	Disolvente líquido (ASM)	Lixiviación acuosa de un lodo para recuperar sulfato de cobre (Vol. 6, p. 167)
Adsorción (18)		Vapor 0 líquido	Sólido	Adsorbente sólido (ASM)	Separación de agua del aire por adsorción sobre alúmina activada (Vol. 1, p. 460)

[a] Los procedimientos de diseño están bien normalizados

[b] Se indican platos para las columnas, pero se pueden utilizar alternativamente materiales de relleno. Con frecuencia se utilizan alimentaciones múltiples y corrientes laterales, que pueden añadirse al símbolo (véase un ejemplo en la Fig. 1.7).

[c] Las citas se refieren al volumen y páginas de *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 2' ed., John Wiley and Sons, New York, 1963-1969.

por la transferencia de materia en la interfase. Al mezclar íntimamente las dos fases se consigue aumentar las velocidades de transferencia de materia y alcanzar más rápidamente el máximo grado de distribución. Después de un suficiente contacto entre las fases, la operación de separación se completa por gravedad y/o mediante una técnica mecánica para separar las dos fases.

La Tabla 1.1 es una lista de'las operaciones de separación habitualmente utilizadas que están basadas en la transferencia de materia de interfase. En la tabla se incluyen los símbolos adecuados para los diagramas de flujo de proceso. La entrada y salida de las fases de vapor y líquido y/o de sólido se representan por V, L y S, respectivamente. Para las operaciones señaladas con una letra como superíndice en la Tabla 1.1 existen procedimientos de diseño bien normalizados, que se describen ahora cualitativamente y se tratan con detalle en los siguientes capítulos de este libro. Las versiones por cargas de estas operaciones se consideran sólo brevemente.

Cuando la mezcla a separar comprende especies que difieren ampliamente en su tendencia a vaporizar y condensar, las operaciones de ***vaporización*** *de flash* **o** de ***condensación parcial,*** (1) y (2) de la Tabla 1.1, pueden resultar adecuadas para alcanzar la separación deseada. En la primera de estas operaciones la alimentación líquida se vaporiza parcialmente por reducción de la presión (p. e., con una válvula), mientras que en la segunda la alimentación de vapor se condensa parcialmente retirando calor. En ambas operaciones, después de producirse la distribución de las especies a causa de la transferencia de materia de interfase, la fase de vapor se enriquece con respecto a las especies que son más volátiles, mientras que la fase líquida se enriquece en las especies menos volátiles. Después de este contacto simple, las dos fases, que tienen diferente densidad, se separan generalmente por gravedad.

Con frecuencia el grado de separación de las especies que se alcanza con la vaporización de flash o con la condensación parcial resulta insuficiente debido a que las diferencias de volatilidad no son suficientemente grandes. También aquí puede, en muchos casos, alcanzarse la separación deseada de las especies sin introducir un AMS, sino utilizando la ***destilación*** (3), que es el método industrial de separación más utilizado. La destilación consta de múltiples contactos entre las fases de líquido y vapor. Cada contacto consiste en la mezcla de dos fases para producir la distribución de las especies, seguida de la separación de las fases. Los contactos se realizan frecuentemente sobre platos horizontales (generalmente llamados *etapas*) dispuestos en una columna vertical, tal como se muestra esquemáticamente con el símbolo de destilación de la **Tabla 1.1***. A medida que el vapor avanza hacia la cabeza de la columna se enriquece progresivamente en las especies más volátiles. La alimentación de la columna de destilación entra en un plato intermedio entre el plato superior y el plato inferior; la parte de la columna situada por encima de la alimentación es la *sección de enriquecimiento y* la situada por debajo es la sección ***de agotamiento.*** El vapor de la alimentación pasa hacia arriba en la columna mientras

* La construcción interna del equipo de destilación, absorción y extracción se describe en el Capítulo 2.

que el líquido lo hace hacia abajo. Generalmente el vapor procedente de la parte superior de la columna se condensa para generar el líquido de contacto llamado reflujo. Análogamente, el líquido procedente del fondo de la columna pasa a un calderín para generar el vapor de contacto llamado ***vaporización.***

Cuando las diferencias de volatilidades de las especies a separar son tan pequeñas que requerirían un número muy elevado de platos en una operación de destilación, puede recurrirse a la ***destilación extractiva*** (4). En este caso se utiliza un AMS para aumentar las diferencias de volatilidad entre las especies seleccionadas de la alimentación y, en consecuencia, reducir a un valor razonable el número de platos necesarios. Generalmente el AMS es menos volátil que cualquiera de las especies contenidas en la mezcla de alimentación y se introduce cerca de la parte superior de la columna. También se utiliza reflujo en el plato superior con el fin de minimizar el contenido de AMS en el producto de cabeza.

Si no se puede conseguir fácilmente la condensación del vapor que sale de la cabeza de la columna de destilación, se puede introducir en el plato superior, en lugar del reflujo, un AMS líquido, llamado ***absorbenfe.*** La operación que resulta se llama ***absorción con ebullición*** (o absorción fraccionada) (5). Si la alimentación es todo vapor y no se necesita la sección de agotamiento de la columna para alcanzar la separación deseada, la operación se denomina ***absorción*** (6). Este procedimiento puede no requerir un AES y con frecuencia se realiza a temperatura ambiente y presión elevada. Los constituyentes del vapor de alimentación se disuelven en el absorbente en proporciones variables dependiendo de sus solubilidades. Con frecuencia también se produce la vaporización de una pequeña fracción de absorbente. La operación contraria a la absorción ***es*** la ***desorción o stripping (7).*** En este caso, se separa una mezcla líquida, generalmente a temperatura elevada y presión ambiente, poniendo en contacto la alimentación líquida con un AMS llamado ***vapor de stripping.*** El AMS elimina la necesidad de vaporizar el líquido en el fondo de la columna, lo cual es importante cuando el líquido no es térmicamente estable. Si también se necesitan platos de contacto por encima del plato de alimentación con el fin de alcanzar la separación deseada, se puede emplear un ***stripper con reflujo (8).*** Si el producto de cola es térmicamente estable, puede someterse a ebullición sin utilizar un AMS, y en este caso la columna recibe el nombre de ***stripper con ebullición (9).***

La formación de mezclas con temperatura de ebullición mínima da lugar a que la ***destilación azeotrópica*** resulte una técnica útil en aquellos casos en los que la separación no es realizable por destilación fraccionada. En el ejemplo que se cita para la operación de separación (10) de la Tabla 1.1, el acetato de n-butilo, que forma un heteroazeótropo de temperatura de ebullición mínima con agua, se utiliza para facilitar la separación de ácido acético y agua. El azeótropo se retira por cabeza, se decantan las capas de acetato y de agua, y el AMS se recircula.

La ***extracción líquido-liquido*** (ll) y (12), utilizando uno o dos disolventes, es una técnica ampliamente empleada, y adquiere formas tan diferentes en la práctica industrial que su descripción se tratará con detalle en posteriores capítulos.

Puesto que muchos productos químicos se procesan en húmedo y se venden secos, una de las etapas frecuentes de fabricación es la operación de ***secado*** (13), que consiste en la separación de un líquido de un sólido por vaporización del líquido. Aunque el único requerimiento básico del secado es que la presión de vapor del líquido a evaporar sea mayor que su presión parcial en la corriente gaseosa, el diseño y operación de secaderos es un problema complejo de transmisión de calor, flujo de fluidos y transferencia de materia. Además del efecto de condiciones externas, como temperatura, humedad, flujo de aire y estado de subdivisión, sobre la velocidad de secado, es preciso tener en cuenta el efecto de condiciones internas como difusión del líquido, flujo de capilaridad, humedad de equilibrio y sensibilidad térmica.

Aunque el secado es un proceso de transferencia de materia en una fase múltiple, los procedimientos de diseño del equipo difieren de los demás procesos que se tratan en este capítulo debido a que son difíciles de aplicar los conceptos de equilibrio a situaciones típicas de secado, donde la concentración del vapor en el gas está tan lejos de la saturación, y los gradientes de concentración son tales, que las fuerzas impulsoras de la transferencia de materia no están definidas. Además, la transmisión de calor puede ser la velocidad limitante del proceso en vez de serlo la transferencia de materia. El procedimiento típico de diseño de un secadero para un ingeniero de procesos consiste en enviar unas cuantas toneladas de una muestra representativa del material húmedo, con el fin de realizar ensayos en planta piloto por uno o dos fabricantes acreditados de secaderos y adquirir el equipo que obtiene un producto seco satisfactorio con el menor coste.

La ***evaporación*** (14) se define generalmente como la transferencia de un líquido hacia un gas debido a la volatilización originada por transmisión de calor. Humidificación y deshumidificación son sinónimos en sentido científico; sin embargo, el uso de las palabras ***humidificación o deshumidificación*** indican que intencionadamente se adiciona o se retira vapor hacia o desde un gas.

La principal aplicación de la evaporación es la *humidificación,* el acondicionamiento de aire y el enfriamiento de agua. Las ventas anuales de torres de enfriamiento superan los 200 millones de dólares. Los procedimientos de diseño que pueden utilizarse son similares a los empleados en absorción y destilación.

La ***cristalización*** (15) es una operación básica que se utiliza en muchas plantas de fabricación de productos químicos orgánicos y en casi todas las de productos inorgánicos. Puesto que la cristalización es esencialmente una etapa de purificación, las condiciones en el cristalizador deben de ser tales que las impurezas permanezcan en solución, mientras que el producto deseado cristalice. Hay una gran parte de arte en el ajuste de la temperatura y el grado de agitación en un cristalizador con el fin de conseguir la pureza y el tamaño de partícula adecuados.

La ***sublimación*** es la transferencia de una substancia desde un sólido al estado gaseoso sin la formación de una fase líquida intermedia, generalmente operando con un vacío relativamente elevado. Las principales aplicaciones residen en la se-

paración de un componente volátil a partir de otro esencialmente no volátil: separación del azufre de sus impurezas, purificación de ácido benzoico, y secado de alimentos por liofilización, como ejemplos típicos. El proceso inverso, la *desublimación* (16), también se realiza, por ejemplo, en la recuperación del anhídrido ftálico que sale del reactor. La aplicación más frecuente de la sublimación en la vida diaria es el uso de la nieve carbónica como refrigerante para la conservación de helados, vegetales y otros productos perecederos. Contrariamente a lo que ocurre con el hielo, el gas sublimado no humedece ni deteriora los materiales congelados.

La extracción sólido-líquido es ampliamente utilizada en las industrias de alimentación, metalurgia y productos naturales. La ***lixiviación*** (17) se realiza por cargas, en forma semicontinua o continua, utilizando condiciones de operación por etapas o en contacto continuo. El principal problema en lixiviación es promover la difusión del soluto desde el interior del sólido hacia el líquido que lo rodea. La forma más eficaz de conseguirlo consiste en reducir el sólido al menor tamaño posible. Para aplicaciones a gran escala, especialmente en las industrias metalúrgicas, se utilizan grandes tanques abiertos con operación en contracorriente. La principal diferencia entre los sistemas sólido-líquido y líquido-líquido reside en la dificultad de transportar el sólido, o la suspensión de sólidos, de una etapa a otra. Por esta razón, con frecuencia el sólido se deja en el mismo tanque y solamente se transporta el líquido de un tanque a otro. En las industrias farmacéutica, de alimentación y de productos naturales, el transporte del sólido en contracorriente se realiza generalmente por medio de complicados dispositivos mecánicos. En el manual de Perry[5] se pueden encontrar dibujos y descripciones del equipo comercial.

Hasta hace muy poco tiempo, el uso de los sistemas de ***adsorción*** (18) estaba generalmente limitado a la separación de componentes presentes solamente a bajas concentraciones. Los progresos recientes de las técnicas ingenieriles y de materiales han ampliado grandemente las aplicaciones, como puede verse en la Tabla 1.2, en la que solamente se relacionan las aplicaciones que han sido comercializadas. Los adsorbentes utilizados en estas separaciones son carbón activado, óxido de aluminio, gel de sílice y aluminosilicatos de sodio y calcio (tamices moleculares). Los tamices moleculares difieren de los demás adsorbentes en que son cristalinos y tienen aberturas de poro de dimensiones fijas.

Las unidades de adsorción varían desde muy sencillas hasta otras muy complejas. Un diseño sencillo consiste en poco más que un tanque cilíndrico relleno con el adsorbente a través del cual fluye el gas o el líquido. La regeneración se realiza pasando un gas caliente a través del adsorbente, generalmente en sentido opuesto. Normalmente se utilizan dos o más tanques, uno de ellos desorbiendo mientras los demás adsorben. Si el tanque está colocado verticalmente, con frecuencia resulta ventajoso utilizar flujo descendente para evitar el levantamiento del lecho, que provoca trituración de las partículas con la consiguiente caída de presión y pérdida de material. Sin embargo, con flujo ascendente se consigue una mejor distribución del líquido. Aunque la regeneración se lleva a cabo generalmente mediante un ciclo

Tabla 1.2 Importantes separaciones comerciales de adsorción

Procesos de deshidratación		Miscelánea de separaciones y purificaciones	
Gases	**Líquidos**	**Material adsorbido**	**Material tratado**
Acetileno	Acetona	Acetileno	Oxigeno líquido
Aire	Acetonitrilo	Amoniaco	Amoniaco craqueado
Argón	Acrilonitrilo	Amoniaco	Hidrógeno de reformador
Dióxido de carbono	Cloruro de alilo	2-Buteno	Isopreno
Cloro	Benceno'	Dióxido de carbono	Etileno
Gas de craqueo	Butadieno	Dióxido de carbono	Aire
Etileno	n-Butano	Dióxido de carbono	Gases inertes
Helio	Buteno	Monóxido de carbono. metano	Hidrógeno
Hidrógeno	Acetato de butilo		
Cloruro de hidrógeno	Tetracloruro de carbono	Aceite de compresores	Diferentes tipos de gases
Sulfuro de hidrógeno	Ciclohexano	Hidrocarburos	Naftenos y parafinas
Gas natural	Dicloroetileno	Etanol	Eter etílico
Nitrógeno	Dimetilsulfóxido	Componentes de la gasolina	Gas natural
Oxígeno	Etanol	Sulfuro de hidrógeno	Gases licuados del petróleo
Hidrógeno de reformador	Dibromuro de etileno	Sulfuro de hidrógeno	Gas natural
Hexafluoruro de azufre	Dicloruro de etileno	Sulfuro de hidrógeno	Hidrógeno de reformador
	Fuel oil Nº 2	Kripton	Hidrógeno
	n-Heptano	Mercaptanos	Propano
	n-Hexano	Metanol	Éter etílico
	Isopreno	Cloruro de metileno	Refrigerante 114
	Isopropanol	Nitrogeno	Hidrógeno
	Combustible de aviones	NO, NO:, N_2O	Nitrogeno
	Gases licuados del petróleo	Vapor de petróleo	Gases comprimidos
	Cloruro de metilo	Oxígeno	Argón
	Etilcetona	Insaturados	Eter etílico
	Otros	Color, olor, sabor	Aceites vegetales y animales, jarabes, agua, etc.
		Vitaminas	Mezclas de fermentación
		Formadores de tuibidez	Cerveza, vinos

Fuente. E.J. Henley y H.K. Staffin, *Stagewise Process Design*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963, 50.

térmico, también se utilizan otros métodos tales como ciclos de presión (desorción por descompresión), ciclos de purga de gas (desorción por disminución de la presión parcial) y ciclos de desplazamiento (adición de un tercer componente).

Contrariamente a las demás operaciones de separación, cuya aparición se pierde en la historia, los fundamentos del ***intercambio de ion,*** no fueron conocidos hasta el siglo XIX. Actualmente el intercambio de ion es una importante operación, debido principalmente a su utilización a gran escala para el ablandamiento de agua. También se utilizan muchos otros procesos de intercambio de ion y algunos de ellos se relacionan en la Tabla 1.3.

El intercambio de ion recuerda a la adsorción de gases y a la extracción líquido-líquido en que, en todos estos procesos, se utiliza un portador inerte y a que es preciso regenerar el reactivo empleado para separar selectivamente un componente. En una aplicación típica del intercambio de ion, como es el ablandamiento de agua, un polímero orgánico o inorgánico, en forma de sal sódica, separa los iones calcio intercambiándolos con iones sodio. Después de un uso prolongado, el polímero (agotado) que está ahora saturado con calcio, se regenera poniéndolo en contacto con una solución concentrada de salmuera, estando el grado de regeneración regido por la ley de acción de masas. Entre los principales factores que intervienen en el diseño de los intercambiadores industriales están los problemas de:

1. Canalización. El problema de distribución no uniforme del flujo y subsiguiente cortocircuito es común a todas las operaciones de flujo.
2. Pérdidas de resina. La capacidad de intercambio de las resinas disminuye con el tiempo hasta un punto en el que ya no es eficaz. En un sistema en el que se re-

Tabla 1.3 Aplicaciones del intercambio de ion

Proceso	Material intercambiado	Finalidad
Tratamiento de agua	Iones calcio	Separación
'Descalcificación de agua	Bicarbonato	Separación
Baños de anodizado de aluminio	Aluminio	Separación
Baños de plateado	Metales	Recuperación
Residuos de rayón	Cobre	Recuperación
Glicerina	Cloruro sódico	Separación
Pulpa de madera	Licor de sulfato	Recuperación
Fabricación de formaldehído	Acido fórmico	Recuperación
Etilenglicol (a partir de óxido)	Glicol	Catálisis
Solución de azucar	'Cenizas	Separación
Procesado de toronja	Pectina	Recuperación
Descontaminación	Isótopos	Separación

Fuente. E. J. Henley y H. K. Staffin, *Stagewise Process Design,* John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963, 59.

circula la resina, las pérdidas por desmenuzamiento se superponen a otras pérdidas, entre las que se incluye también la rotura de la resina debido a la presión osmótica.

3. Utilización de la resina. Es la relación entre la cantidad de iones separados durante el tratamiento y la capacidad total de la resina, que debe de alcanzar un valor máximo.
4. Caída de presión. Debido a que el intercambio de ion es rápido, la etapa limitante de velocidad reside con frecuencia en la difusión. Para vencer esta resistencia difusional es preciso reducir el tamaño de la resina y aumentar la velocidad de flujo del líquido. Ambos factores dan lugar a un aumento de la caída de presión y de los correspondientes costes de bombeo.

Los métodos de operación utilizados en intercambio de ion reflejan los esfuerzos realizados para resolver los problemas de diseño. Las unidades de intercambio de ion se construyen para operar por cargas, donde una cantidad determinada de resina y de líquido se mezclan, en un lecho fijo, bombeando la disolución de forma continua a través del lecho de resina; o bien como contactores continuos en con-

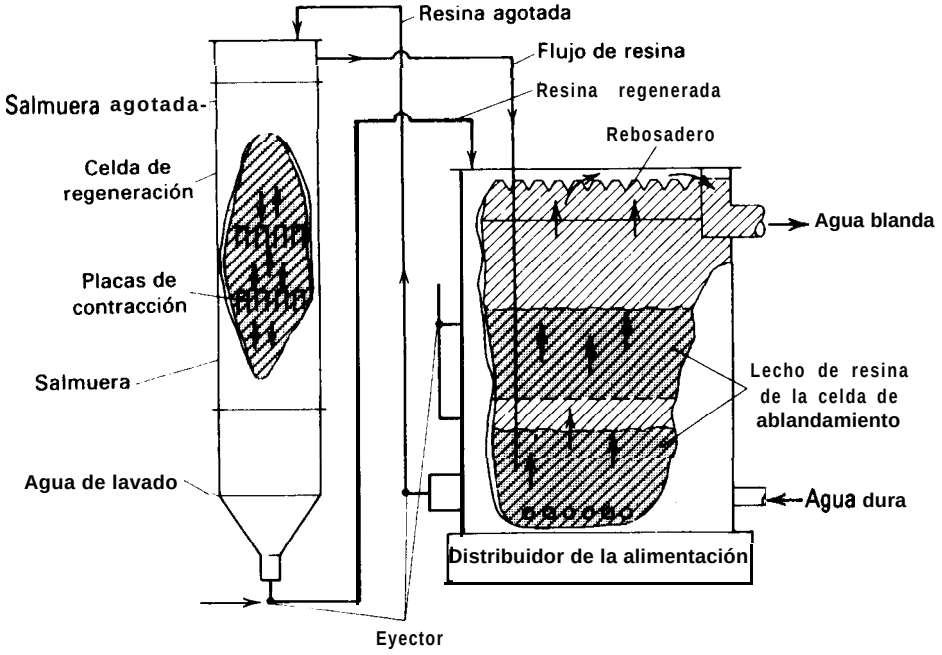


Figura 1.6 Ablandador de agua Dorrco.

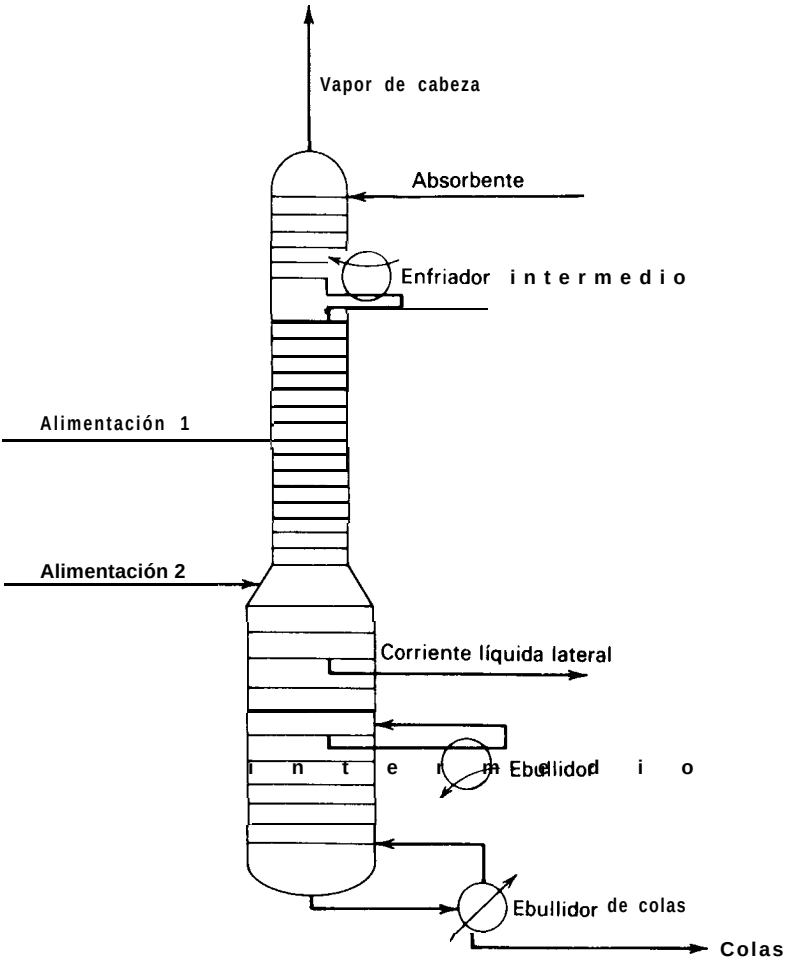


Figura 1.7 Absorbedor complejo con ebullición

tracorriente. En general son preferibles los lechos fijos cuando se desean elevadas purezas y recuperaciones; los procesos por cargas son ventajosos cuando las condiciones de equilibrio resultan muy favorables o hay que tratar suspensiones; la operación continua en contracorriente presenta una utilización más eficaz para la regeneración de los productos químicos así como una geometría más compacta.

Uno de los métodos más interesantes para el intercambio de ion continuo en contracorriente consiste en la utilización de las técnicas de lecho fluidizado para la circulación continua de la resina. En la Fig. 1.6 se muestra el ablandador Dorrco.

En el lecho fluidizado la fase sólida está suspendida en un líquido o en un gas. Por tanto, el sólido se comporta como un fluido y se puede bombear, alimentar por gravedad y manejarlo de una forma muy parecida a como si fuese un líquido. La resina fluidizada desciende a través del ablandador por la parte derecha y después es arrastrada por una disolución de salmuera y transportada hasta el regenerador en la parte izquierda.

Cada símbolo del equipo que se indica en la Tabla 1.1 corresponde a la configuración más sencilla para la operación representada. Con frecuencia son posibles y deseables versiones más complejas. Por ejemplo, una versión más compleja de un absorbedor con ebullición, que corresponde a (5) en la Tabla 1.1, se muestra en la Fig. 1.7. Este absorbedor con ebullición tiene dos alimentaciones, un enfriador intermedio, una corriente lateral, así como un ebullidor intermedio y otro de cola. Existen procedimientos de diseño aceptables para tratar tales situaciones complejas.

1.3 Operaciones de separación por transferencia de materia de interfase

La modificación del ambiente y las restricciones energéticas, que son una fuente de desesperanza y frustración para los que se encuentran más cómodos con la situación tradicional, constituyen una oportunidad y un reto para los ingenieros químicos, que, por la naturaleza de su formación y orientación, están habituados a los cambios tecnológicos. La destilación y la extracción son operaciones que utilizan gran cantidad de energía, y la segunda de ellas requiere también la recuperación o purificación del disolvente, así como'procedimientos de acondicionamiento para cumplir las exigencias de la normativa ambiental. Como respuesta a las necesidades de los cambios sociales y de las condiciones económicas, están surgiendo nuevas tecnologías tanto en la industria química como en las demás actividades. Por ejemplo, en la industria de máquinas-herramienta se está volviendo a los métodos secos de recubrimiento electrostático con el fin de evitar la recuperación de disolventes de pinturas y los problemas de contaminación; la industria del cloro-álcali está desarrollando membranas electrolíticas para superar sus dificultades con los vertidos de mercurio; los procesos basados en los principios de membrana y de congelación se están desarrollando rápidamente y muestran ser considerablemente más competitivos que la evaporación. Análogamente, la separación en fase líquida de hidrocarburos aromáticos y parafínicos por adsorción surge como una alternativa a la extracción y a la destilación extractiva; o a la separación en fase gaseosa de hidrocarburos de bajo peso molecular por adsorción, como una alternativa a la destilación a **baja** temperatura; o la deshidratación de alcohol por permeación de membrana en vez de la destilación, son todos ellos procesos en los que se ha demostrado su viabilidad técnica y en los que cabe esperar que la instalación a gran escala resulte económicamente favorable.

Tabla 1.4 Operaciones de separación basadas en la transferencia de interfase

Operación básica	Estado de la fase	Método de separación	Agente de separación	Ejemplo industrial"
Difusión de presión (1)	Gas	Gradiente de presión inducido por fuerza centrífuga	Fuerza centrífuga	Separación de mezclas isotópicas, Vol. *7,* p. 149
Difusión gaseosa (2)	Gas	Flujo forzado a través de barreras porosas	Barrera porosa	Separación de isótopos de uranio, Vol. *7,* p. 110
ósmosis inversa (3)	Líquido	Gradiente de presión para vencer la presión osmótica	Membrana	Desalinización de agua, Vol. *14,* p. 347
Permeación (4)	Gas o líquido	Flujo forzado a través de una membrana semipermeable	Membrana	Deshidratación de isopropanol, Vol. 9, p. 284
Diálisis (5)	Líquido	Diferencia de velocidad de difusión a través de una membrana	Membrana	Recuperación de sosa cáustica purificada a partir del proceso líquido de rayón, Vol. 7, p. 14
Fraccionamiento de espuma (6)	Líquido	Concentración selectiva de especies en la interfase	Interfase de espuma	Separaciones de enzimas y colorantes, Vol. 9, p. 896
Separaciones cromatográficas (7)	Gas o líquido	Concentración selectiva en y sobre sólidos	Sólidos	Recuperación de mezclas de disolventes en fase de vapor Vol. *5,* p. 413
Zona de fusión (8)	Sólido	Zona líquida que se desplaza a través de lingote metálico	Gradiente de temperatura	Purificación de germanio, Vol. 22, p. 680
Difusión térmica (9)	Gas o líquido	Gradiente de concentración inducido por temperatura	Gradiente de temperatura	Separación de mezclas gaseosas isotópicas, Vol. 7, p. 138
Electrolisis (10)	Líquido	Campo eléctrico y membranas	Campo eléctrico y membranas	Separación de hidrógeno y deuterio, Vol. 6, p. 895
Electrodiálisis (11)	Líquido	Campo eléctrico y membranas cargadas	Membrana y campo eléctrico	Desahnización de agua, Vol. 7, p. 857

"Las citas se refieren a H. F. Mark, J. J. McKetta y D. F. Othmer, Eds., ***Kirk-Othmer*** *Encyclopedia of* ***Chemical Technology,*** 2ª ed., John Wiley & Sons, New York, 1969

Las operaciones de separación más arriba descritas implican la creación o desaparición de una fase mediante la introducción de un AES o un AMS. El interés sobre nuevos procesos con menor consumo de energía o de materias primas está incentivando la investigación sobre nuevas técnicas para efectuar separaciones de especies químicas contenidas en una sola fase sin la etapa energéticamente intensiva de crear o introducir una nueva fase. Los métodos para conseguir estas separaciones están basados en la aplicación de barreras o campos para dar lugar a que las especies difundan con diferentes velocidades. En la Tabla 1.4 se resumen algunas de estas operaciones.

Un importante ejemplo de la ***difusión de presión*** (1) lo constituye la actual competencia a escala mundial para perfeccionar una centrífuga de bajo coste capaz de realizar a escala industrial la separación de los hexafluoruros gaseosos de ^{235}U y ^{238}U. Hasta la fecha tanto la autosuficiencia por lo que se refiere a la bomba atómica y al desarrollo de la energía nuclear ha estado limitada a las principales potencias, ya que los países no desarrollados carecen del dinero y de la base industrial para construir las fabulosas plantas de ***difusión*** gaseosa (2), con un coste de varios miles de millones de dólares, que actualmente se requieren para el enriquecimiento de uranio. En estas plantas, tipificadas por la U.S. Oak Ridge Operation, el $^{235}UF_6$ y el $^{238}UF_6$ se separan forzando una mezcla gaseosa de las dos especies a difundir a través de masivas bancadas de barreras porosas de fluorocarbonos a través de las cuales se establece un gradiente de presión.

Las separaciones de membrana consisten en la solubilidad selectiva en una delgada membrana polimérica de un componente de una mezcla y/o la difusión selectiva de dicho componente a través de la membrana. En las aplicaciones de la ósmosis ***inversa*** (3), que dan lugar a la recuperación de un disolvente que contiene solutos disueltos, como en el caso de desalinización de aguas salobres o contaminadas, es preciso aplicar una presión suficiente para vencer la presión osmótica y la caída de presión que se genera a través de la membrana. En ***permeación*** (4), los efectos de la presión osmótica son despreciables y la corriente situada aguas arriba de la membrana puede ser una mezcla gaseosa o líquida. A veces interviene una transición de fase, como ocurre en el proceso de deshidratación de isopropanol que se muestra en la Fig. 1.8. También se han utilizado membranas de surfactante líquido polimérico y de disolvente inmovilizado.

La ***diálisis*** (5) es una operación básica notablemente anterior a la permeacion líquida y gaseosa. Membranas de diálisis fueron utilizadas por Graham en 1861 para separar coloides de cristaloides. Los primeros grandes dializadores industriales, para la recuperación de sosa cáustica en la industria del rayón, fueron instalados en los Estados Unidos en los años 1930. Unidades industriales de diálisis para la recuperación del ácido agotado contenido en los líquidos metalúrgicos se han utilizado ampliamente a partir de 1958. En la diálisis se impide el flujo global de disolvente equilibrando la presión osmótica, y los solutos de bajo peso molecular se recuperan por difusión preferencial a través de delgadas membranas con poros del

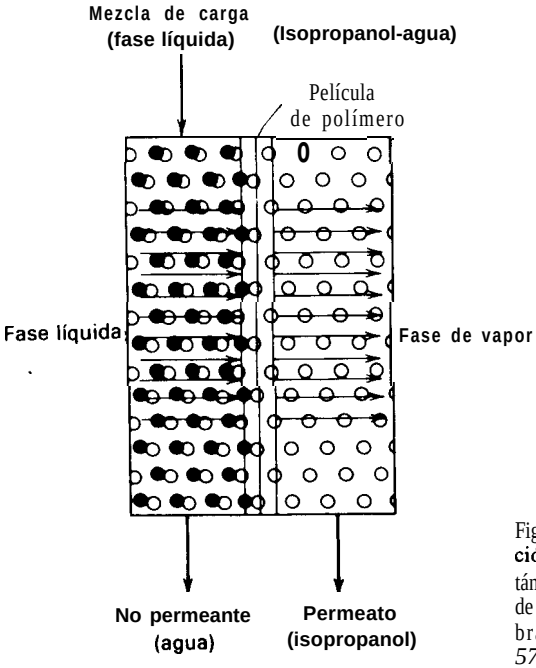


Figura 1.8 Diagrama de un proceso de **permeación** líquida. Las moléculas más permeables están representadas por círculos vacíos. Adaptado de [N. N. Li, R. B. Long y E. J. Henley, "Membrane Separation Processes". *Ind. Eng. Chem.*. *57* (3), *18* (1965)].

orden de 10^{-6} cm. Generalmente la difusión se favorece mediante la aplicación de campos eléctricos.

En los métodos de separación por adsorción en burbujas el material superficialmente activo se recoge en las interfases de la solución y, por tanto, se establece un gradiente de concentración entre un soluto de la masa global y la capa superficial. Si la capa superficial (muy delgada) se puede recoger, se consigue una separación parcial del soluto a partir de la solución. La principal aplicación de este fenómeno es la flotación de minerales, donde las partículas sólidas emigran y se adhieren a las burbujas ascendentes de gas, de forma que literalmente flotan sobre la solución. Esta operación es esencialmente un sistema de tres fases.

El ***fraccionamiento de espuma*** (6), un método de separación por adsorción en burbujas de dos fases, es un proceso en el que la actividad superficial, natural o inducida por quelación, da lugar a que un soluto emigre hacia las burbujas ascendentes y se separe así como una espuma. Dos plantas piloto gubernamentales han sido construidas: una para la separación de metales radiactivos a partir de soluciones y otra para la separación de detergentes de las aguas residuales. En soluciones concentradas el enriquecimiento es pequeño y en soluciones diluidas resulta difícil mantener la espuma. En la Fig. 1.9 se muestra un esquema del proceso.

Cuando las ***separaciones cromatográficas*** (7) operan por cargas, una parte de la mezcla a separar se introduce por un extremo de la columna. Un fluido portador, libre de soluto, se introduce entonces de forma continua a través de la columna dando lugar a que los solutos se separen en bandas o zonas. Algunas operaciones industriales, tales como la recuperación de una mezcla de vapores de disolventes y la adsorción de los hidrocarburos menos volátiles de las plantas de gas natural o de gasolinas naturales, se han llevado a cabo a escala de planta piloto o de planta semicomercial. Se han construido sistemas continuos en contracorriente siguiendo los principios básicos de diseño de las columnas de destilación.

La *fusión* ***por zonas*** (8) se basa en la distribución selectiva de las impurezas de solutos entre las fases líquida y sólida con el fin de alcanzar una separación. Cientos de metales se han refinado por esta técnica que, en su forma más sencilla, consiste en una zona fundida que se desplaza lentamente a través de un lingote debido a un sistema móvil de calefacción o a la retirada de calor detrás del sistema calefactor, tal como se indica en la Fig. 1.10.

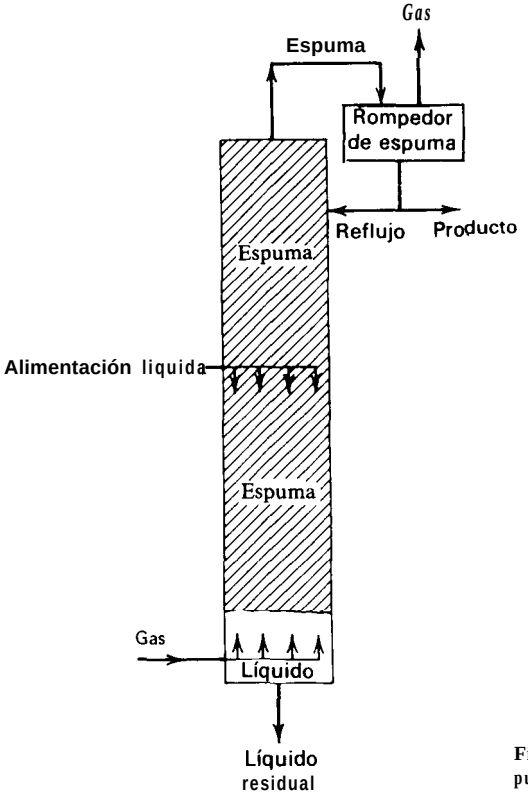


Figura 1.9 Columna de fraccionamiento de espuma.

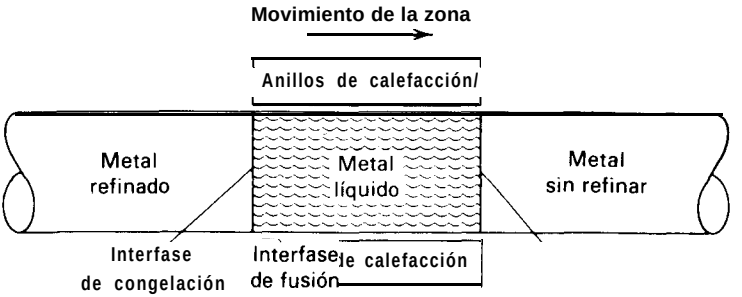


Figura 1.10 Diagrama del refinado de zona.

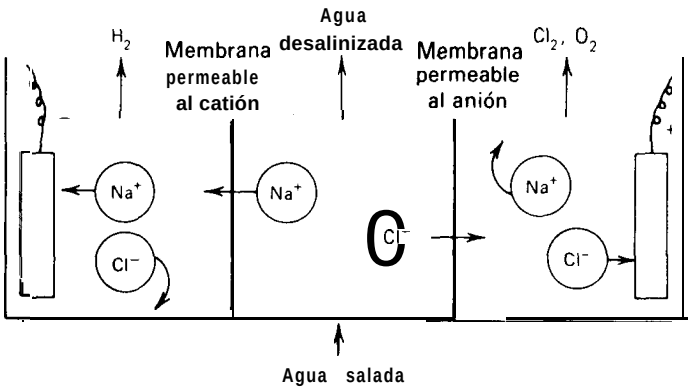


Figura 1.11 Fundamento de la electrodiálisis.

Si el gradiente de temperatura se aplica a una solución homogénea, se pueden establecer gradientes de concentración y provocar la ***difusión térmica (9).*** Aunque no existen aplicaciones comerciales a gran escala de esta técnica, se ha utilizado para favorecer la separación de isótopos de uranio en las cascadas de difusión gaseosa.

El agua natural contiene una fracción de 0,000149 de átomos de deuterio. Cuando el agua se descompone por ***electrolisis*** (10)* en hidrógeno y oxígeno, la concentración de deuterio en el hidrógeno producido en el cátodo es menor que en el agua que queda en la cuba. Hasta 1953, en que fue construida la Savannah River Plant, este proceso fue la única fuente comercial de agua pesada.

En la Fig. 1.11 se muestra el principio de operación de una unidad de *electro-**diáfisis*** (ll) multicompartimentada. Las membranas permeables al anión y al catión llevan una carga determinada, de forma que evitan la emigración de las espe-

* En este tratamiento se han excluido la electrolisis y las reacciones químicas en el ánodo y en el cátodo.

cies de igual carga. En una versión comercial de la Fig. 1.11 habría varios centenares de compartimentos en vez de tres, siendo necesaria la multicompartimentación con el fin de economizar energía eléctrica, ya que en los electrodos tienen lugar reacciones electroquímicas.

1.4 Concepto de etapa de equilibrio

Las operaciones de transferencia de materia de interfase de la Tabla 1.4 son, inherentemente, operaciones de no equilibrio. Por tanto, el máximo grado de separación alcanzable no se puede predecir a partir de las propiedades termodinámicas de las especies. Sin embargo, para las operaciones de interfase de la Tabla 1.1, las

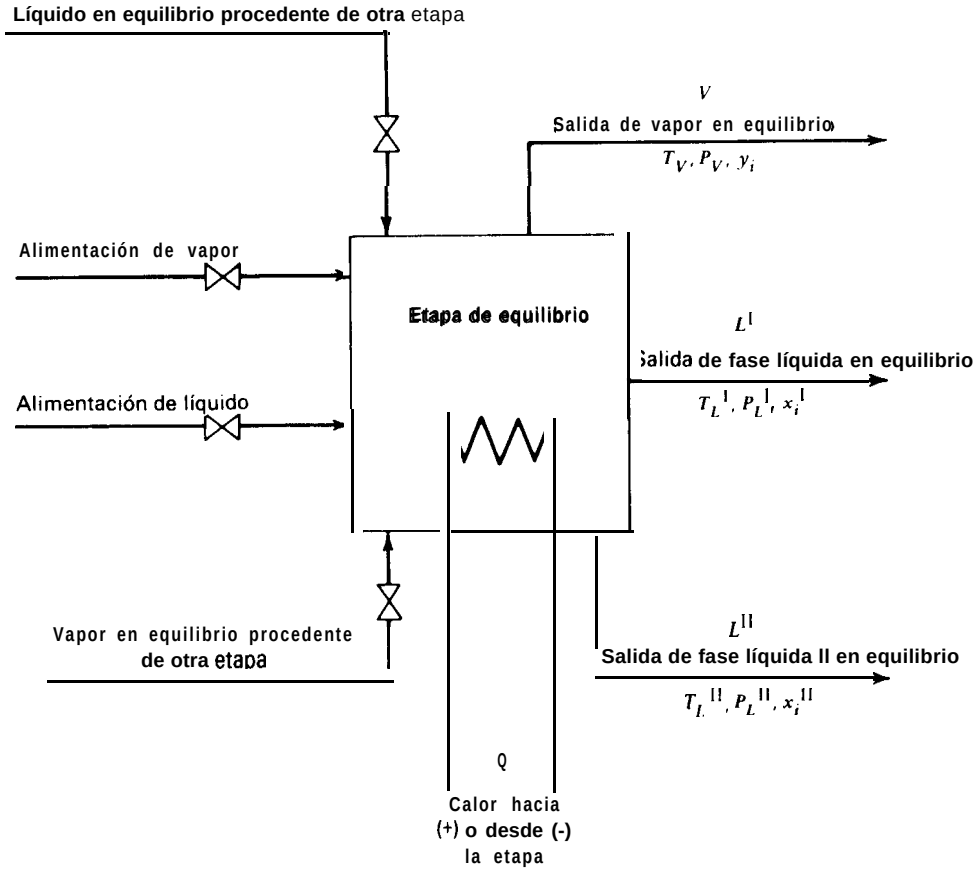


Figura 1.12 Etapa de equilibrio representativa.

fases se ponen en contacto en *etapas.* Si se deja suficiente tiempo de contacto en la etapa, las especies químicas se distribuirán entre las fases de acuerdo con las consideraciones termodinámicas del equilibrio. Después de la subsiguiente separación de las fases, se dice que se ha alcanzado un ***contacto de equilibrio.***

El equipo industrial no siempre consta de etapas (tales como platos en una columna) que representan ***etapas de equilibrio.*** Con frecuencia en un solo contacto solamente se alcanza una fracción del cambio desde las condiciones iniciales hasta el estado de equilibrio. Sin embargo, el concepto de etapa de equilibrio ha mostrado ser muy útil y es ampliamente utilizado en los procedimientos de diseño que calculan el número de ***etapas de equilibrio*** (también llamadas ***teóricas)*** que se requieren para efectuar una deseada separación. Cuando se acopla con un ***rendimiento de etapa*** basado en tasas de transferencia de materia, se puede emplear el número de etapas de equilibrio para determinar el de ***etapas reales*** necesario.

En la Fig. 1.12 se muestra esquemáticamente una etapa de equilibrio representativa. Solamente hay cuatro corrientes de entrada y tres corrientes de salida, pero el tratamiento puede ampliarse fácilmente para cualquier número de corrientes de entrada-y salida. En las corrientes de entrada puede existir cualquier número de especies pero no han de existir reacciones químicas. Se puede transmitir calor hacia o desde la etapa para regular su temperatura y las corrientes de entrada pueden estar controladas por válvulas con el fin de regular la presión de la etapa. Se supone que todas las fases a la salida están en equilibrio térmico y mecánico, de forma que

$$T_V = T_L^{\mathrm{I}} = T_L^{\mathrm{II}} \tag{1-1}$$

$$P_V = P_L^{\mathrm{I}} = P_L^{\mathrm{II}} \tag{1-2}$$

donde T = temperatura, P = presión, y V y L se refieren a la fase de vapor y a la fase líquida, respectivamente, representándose las dos fases líquidas por los superíndices 1 y II. Las composiciones de las fases a la salida están en equilibrio y, por tanto, relacionadas mediante las constantes termodinámicas del equilibrio.

Para el equilibrio líquido-vapor se define para cada especie i un llamado valor K (o relación de equilibrio vapor-líquido), que viene dado por

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} \tag{1-3}$$

siendo y = fracción molar en la fase de vapor y x = fracción molar en la fase líquida. En la Fig. 1.12 existen dos valores K, uno para cada fase líquida en equilibrio con la única fase de vapor. Por tanto

$$K_i^{\mathrm{I}} = \frac{y_i}{x_i^{\mathrm{I}}} \tag{1-4}$$

$$K_i^{\mathrm{II}} = \frac{y_i}{x_i^{\mathrm{II}}} \tag{1-5}$$

Para el equilibrio líquido-líquido se define un *coeficiente* ***de distribución*** K_D *(o* relación de equilibrio líquido-líquido) para cada especie por

$$K_{D_i} \equiv \frac{x_i^{I}}{x_i^{II}} \tag{1-6}$$

Tal como se estudia en los Capítulos 4 y 5, estas relaciones de equilibrio son funciones de la temperatura, de la presión y de las composiciones de las fases.

Cuando solamente se transfiere un pequeño número de especies entre las fases, las composiciones de las fases en equilibrio se pueden representar gráficamente en diagramas de dos dimensiones. A tales diagramas de equilibrio se pueden aplicar directamente procedimientos de diseño mediante construcciones gráficas sin necesidad de recurrir a las relaciones de equilibrio. Por otra parte, los procedimientos de diseño se formulan también en función de relaciones de equilibrio, que habitualmente se expresan mediante ecuaciones analíticas adecuadas para el uso de calculadoras digitales.

En las operaciones de separación vapor-líquido, un índice de la separabilidad relativa de dos especies químicas ***i*** y j viene dado por la ***volatilidad relativa*** α que se define como la relación de sus valores ***K.***

$$\alpha_{ij} \equiv \frac{K_i}{K_j} \tag{1-7}$$

El número de etapas teóricas que se requiere para separar dos especies hasta un deseado grado depende grandemente de este índice. Cuanto mayor es el alejamiento de la volatilidad relativa con respecto del valor unidad, menor es el número de etapas de equilibrio que se requieren para un determinado grado de separación.

Para las operaciones de separación líquido-líquido se puede definir un índice análogo, denominado ***selectividad relativa*** β, definido como la relación de los coeficientes de distribución.

$$\beta_{ij} \equiv \frac{K_{D_i}}{K_{D_j}} \tag{1-8}$$

Aunque tanto α_{ij} como β_{ij} varían con la temperatura, la presión y las composiciones de las fases, en muchos procedimientos de diseño aproximado se admite que estos índices son constantes para un determinado problema de separación.

1.5 Acoplamiento de etapas múltiples

Cuando se requiere más de una etapa para la deseada separación de las especies, se pueden utilizar distintos acoplamientos de etapas múltiples. Si solamente intervienen dos fases generalmente es preferible la disposición del *flujo en contracorrien-*

te, que se ha representado para muchas de las operaciones de la Tabla 1.1, en vez del flujo en ***corrientes paralelas,*** el ***flujo cruzado,*** u otras formas de acoplamiento, debido a que el flujo en contracorriente conduce generalmente a un mayor grado de eficacia de separación para un número de etapas dado. Esto se ilustra mediante el siguiente ejemplo de extracción líquido-líquido.

Ejemplo 1.1 El etilenglicol se puede deshidratar catalíticamente a p-dioxano (un diéter cíclico)según la reacción $2HOCH_2CH_2HO \rightarrow H_2CCH_2OCH_2CH_2O + H_2O$. El agua y el p-dioxano tienen puntos de ebullición de 100°C y 101,1°C, respectivamente, y no se pueden separar por destilación. Sin embargo, la extracción líquido-líquido a 25°C (298,15 K), utilizando benceno como disolvente, resulta razonablemente eficaz. Supóngase que 4 536 kg/h (10 000 lb/h) de una disolución del 25% de p-dioxano en agua han de separarse de forma continua utilizando 6 804 kg/h (15 000 lb/h) de benceno puro. Suponiendo que el benceno y el agua son mutuamente inmiscibles, determínese el efecto del número y acoplamiento de las etapas sobre el procentaje de p-dioxano que se extrae. El diagrama de flujo se muestra en la Fig. 1.13.

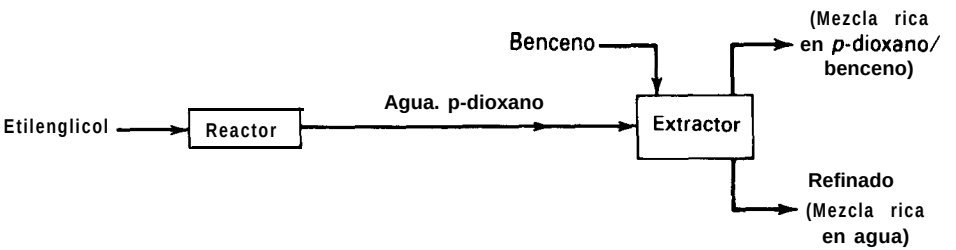


Figura 1.13 Diagrama de flujo para el Ejemplo 1.1.

Solución. Puesto que el benceno y el agua son mutuamente insolubles, resulta más conveniente definir el coeficiente de distribución para el p-dioxano en función de las relaciones de masa, X_i^I = masa de dioxano/masa de benceno y X_i^{II} = masa de dioxano/masa de agua, en vez de utilizar relaciones de fracciones molares como en (1-6)

$$K'_{D_i} \equiv X_i^I / X_i^{II} \tag{1-9}$$

Puesto que el p-dioxano es la única especie que se transfiere entre las fases, suprimiremos el subíndice *i*. Por otra parte, tomaremos I = *B* para la fase bencénica y II = *W* para la fase acuosa. Según los datos de equilibrio de Berndt y Lynch,[6] K'_D varía desde aproximadamente 1,0 hasta 1,4, dentro del intervalo de concentración que interesa. Para los fines de este ejemplo suponemos un valor constante de 1,2.

(a) **Una sola etapa de equilibrio.** Para una sola etapa de equilibrio, tal como se representa en la Fig. 1.14, un balance de materia al dioxano conduce a

$$WX_o^W + BX_o^B = WX_1^W + BX_1^B \tag{1-10}$$

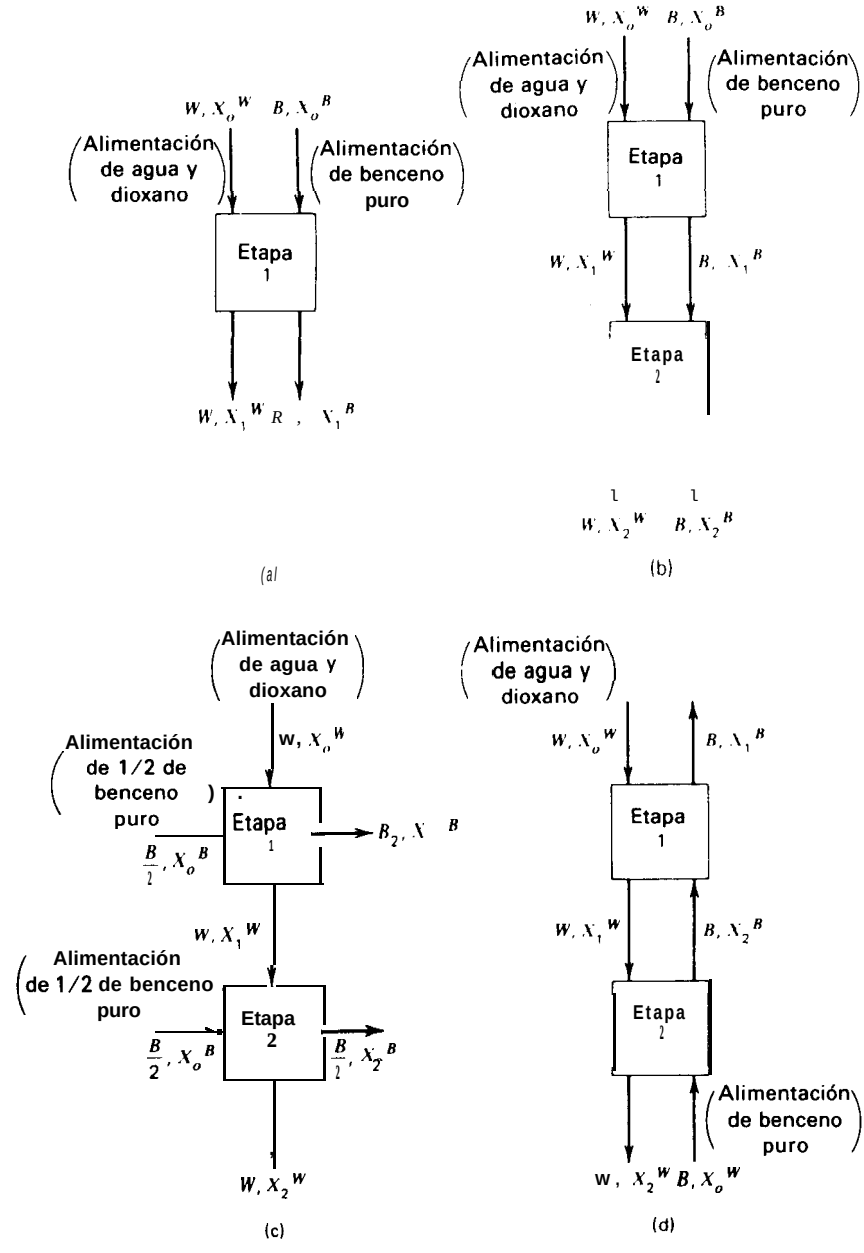


Figura **1.14** Acoplamiento de simple etapa y múltiple etapa. (a) Acoplamiento de simple etapa. **(b)-(d)** Acoplamiento de **dos** etapas. (6) Corrientes paralelas. (c) Corrientes cruzadas. **(d)** Contracorriente.

donde W y B representan las velocidades de flujo de masa del benceno y del agua, respectivamente. Suponiendo que las corrientes de salida están en equilibrio,

$$K'_D = X_1^B / X_1^W \tag{l-11}$$

Aplicando en la ecuación (l-10) el valor de X_1^B deducido de (l-11), despejando entonces X_1^W y dividiendo numerador y denominador por W, resulta

$$X_1^W = \frac{X_o^W + (B/W)X_o^B}{1 + E} \tag{I-12}$$

donde E es el factor de extracción BK'_D/W. El porcentaje de extracción de p-dioxano es $100(X_o^W - X_1^W)/X_o^W$.

Para este ejemplo, $X_o^W = 2\,500/7\,500 = 1/3$, $X_o^B = 0$, y $E = (15\,OOO)(1,2)/(7\,500) = 2,4$. A partir de (1-12), $X_1^W = 0,0980$ kg de *p*-dioxano/kg de agua, y el porcentaje de extracción es 70,60. A partir de (l-ll), $X_1^B = 0,1176$.

¿En qué grado puede aumentarse la extracción de p-dioxano añadiendo etapas adicionales dispuestas en corrientes paralelas, en corrientes cruzadas y en contracorriente?

En la Fig. 1.14 se muestra una cascada de dos etapas. Utilizando la notación adecuada, se puede aplicar (1-2) a una cualquiera de las etapas. En general,

$$X_{out}^W = \frac{X_{in}^W + (S/W)X_{in}^B}{1 + (SK'_D/W)} \tag{l-13}$$

donde S es el peso de benceno B que entra en la etapa a la que se aplica el balance de materia.

(b) **Disposición en corrientes paralelas.** Si se añade una segunda etapa de equilibrio con un acoplamiento en corrientes paralelas, el cálculo de la primera etapa queda como en la parte (a). Con referencia a la Fig. 1.14, se encuentra que el cálculo de la segunda etapa está basado en $X_1^B = 0,1176$, $X_1^W = 0,0980$, $S/W = B/W = 2$ y $SK'_D/W = BK'_D/W = 2,4$. Según (1-13), $X_2^B = 0,1176$. Pero este valor es idéntico a X_1^B. Por tanto, no hay extracción adicional de p-dioxano en la segunda etapa. Además, con independencia del número de etapas de equilibrio en corrientes paralelas, el porcentaje de extracción de p-dioxano se mantiene en 70,60%, el valor correspondiente a una sola etapa de equilibrio.

(c) Disposición en corrientes cruzadas Iguales cantidades de disolvente en cada etapa. Para la disposición de flujo en corrientes cruzadas, toda la fase acuosa circula a través de las etapas. Sin embargo, la alimentación total de benceno se divide enviando porciones iguales a cada etapa, tal como se indica en la Fig. 1.14. Por tanto , para cada etapa, S= $B/2$ = 7 500 en (l-13). Para la primera etapa, con $X_o^W = 1/3$, $X_o^B = 0$, $S/W = 1$ y $SK'_D/W = 1,2$, la ecuación (1-13) da $X_1^W = 0,15$. Para la segunda etapa X_o^W resulta ser 0,0689. Por tanto, el porcentaje global de extracción de p-dioxano es 79,34. En general, para N etapas con corrientes cruzadas y la alimentación total de disolvente igualmente dividida entre las etapas, las sucesivas combinaciones de (l-13) con $X_{in}^B = 0$ en todas ellas, conduce a la ecuación

$$X_N^W = \frac{X_o^W}{(1 + E/N)^N} \tag{l-14}$$

donde E/N es el factor de extracción efectivo para cada etapa de corrientes cruzadas. El porcentaje total de extracción de p-dioxano es $100(W_o^W - X_o^W)/X_o^W$. En la Fig. 1.15 se representan los valores del porcentaje de extracción para valores de X_N^W calculados a partir de (1-14) hasta cinco etapas de equilibrio. El límite de (1-14) cuando N $\rightarrow \infty$ es

$$X_x^W = \frac{X_o^W}{\exp(E)} \tag{I-15}$$

Con $E = 2{,}4$, el valor calculado de X_∞^W es $0{,}0302$, que corresponde a una extracción total del $90{,}93\%$ de p-dioxano desde el agua al benceno. Un mayor grado de extracción que éste solamente se podría alcanzar aumentando la velocidad de flujo de benceno.

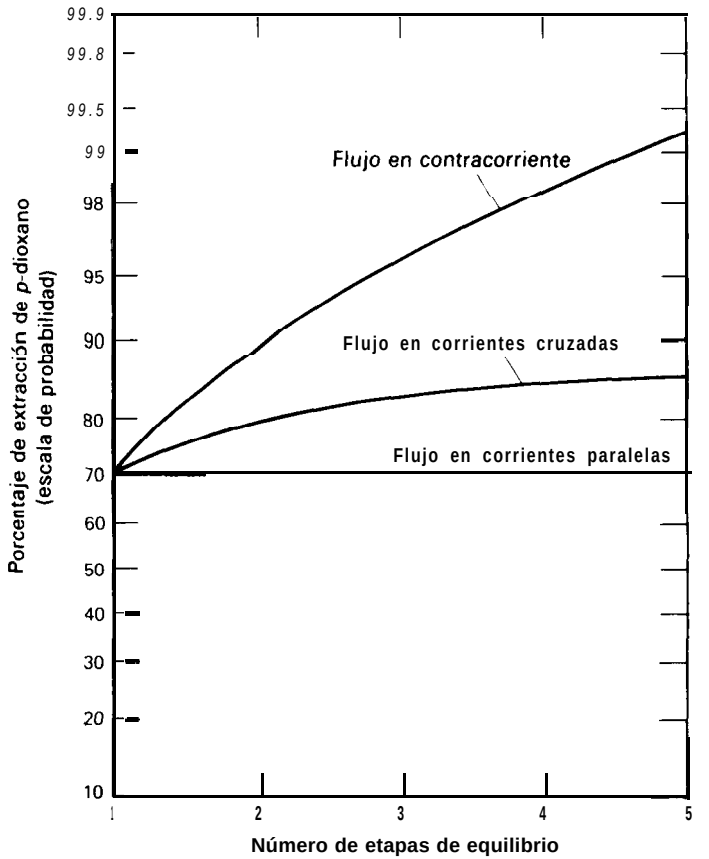


Figura 1.15 Efecto del acoplamiento de múltiple etapa sobre la eficacia de extracción.

(d) **Disposición en contracorriente.** Para la disposición de flujo en contracorriente que se muestra en la Fig. 1.14, la alimentación dioxano-agua entra en la primera etapa, mientras que todo el benceno entra en la etapa final. Las fases circulan de una etapa a otra en sentido contrario. Con esta disposición no es posible aplicar directamente (1-13) a una etapa a la vez. Por ejemplo, para calcular X_1^W se requiere el valor de X_2^B, pero inicialmente X_2^B no se conoce. Esta dificultad se supera combinando las siguientes ecuaciones de etapa para eliminar X_1^W y X_2^B

$$X_1^W = \frac{X_o^W + (B/W)X_2^B}{1+E} \tag{1-16}$$

$$X_2^W = \frac{X_1^W + (B/W)X_0^B}{1+E} \tag{1-17}$$

$$X_2^B = X_2^W K_D' \tag{1-18}$$

Despejando X_2^W se obtiene la siguiente relación para las dos etapas de equilibrio en contracorriente con $X_o^B = 0$:

$$X_2^W = \frac{X_o^W}{1+E+E^2} \tag{I-19}$$

Con $X_o^W = 1/3$ y $E = 2{,}4$, (1-19) conduce a $X_2^W = 0{,}0364$, que corresponde a un $89{,}08\%$ de extracción total de p-dioxano. De una forma general, para N etapas de equilibrio en contracorriente, combinaciones similares de ecuaciones de etapa con $X_0^B = 0$ conducen a la ecuación

$$X_N^W = \frac{X_o^W}{\sum_{n=0}^{N} E^n} \tag{I-20}$$

En la Fig. 1.15 se representan valores del porcentaje de extracción global hasta cinco etapas de equilibrio, para las cuales se alcanza una extracción de p-dioxano superior al 99%. El límite de (l-20) cuando $N \to \infty$ depende de E en la siguiente forma

$$X_\infty^W = 0, \quad 1 \le E \le \infty \tag{1-21}$$

$$X_\infty^W = (1-E)X_o^W, \quad E \le 1 \tag{I-22}$$

Para este ejemplo, con $E = 2{,}4$ y un número infinito de etapas de equilibrio para una disposición de flujo en contracorriente se puede conseguir una separación completa del p-dioxano. Esto no puede obtenerse para una disposición del flujo con corrientes cruzadas. Para valores muy pequeños de E, (1-15) conduce a valores de X_∞^W próximos a los calculados a partir de (l-22). En este caso, el flujo en contracorriente puede no ser significativamente más eficaz que el flujo en corrientes cruzadas. Sin embargo, en las aplicaciones prácticas, los disolventes y su proporción se seleccionan ordinariamente para obtener un factor de extracción mayor que la unidad. Por tanto, tal como se resume en la Fig. 1.15, la utilización de un acoplamiento de flujo en contracorriente es claramente ventajoso y puede conducir a un alto grado de separación.

1.6 Criterios de propiedades físicas para la selección del separador

Un ***problema de separación*** industrial puede estar definido en función de la alimentación del proceso y de las especificaciones de los productos deseados. En la Fig. 1.16 se presenta un ejemplo adaptado de Hendry y Hughes,' basado en un proceso de separación para una planta de procesado de butadieno.

Para los separadores que obtienen dos productos, el número mínimo de separadores que se requieren es igual a uno menos que el número de productos. Sin embargo, pueden necesitarse separadores adicionales si se introducen agentes materiales de separación, que posteriormente han de separarse, y/o se forman mezclas multicomponentes de productos.

Al efectuar una selección preliminar de los tipos de separadores posibles, nuestra experiencia nos indica que las operaciones marcadas con una a en la Tabla 1.1 deben de tener una preferencia inicial, a no ser que se conozcan otras operaciones de separación más atractivas. Para comparar las operaciones preferidas se pueden encontrar ciertas propiedades físicas tabuladas en manuales y otras referencias útiles.[8,9,10,11,12,13] Estas propiedades incluyen las de las especies puras (temperatura normal de ebullición, punto crítico, densidad del líquido, punto de fusión y presión de vapor), así como aquéllas en las que intervienen las especies y un disolvente u otro AMS (difusividad del líquido, solubilidad del gas y solubilidad del líquido). Por otra parte, si se ha de operar a temperaturas elevadas son importantes los datos sobre estabilidad térmica.

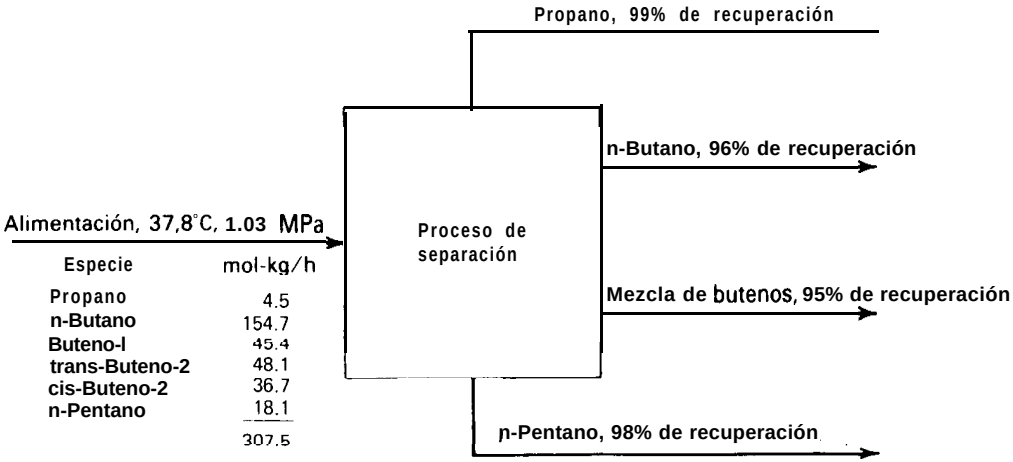


Figura **1.16** Problema típico de separación [Adaptado de J. E. Hendry y R. E. Hughes, *Chem. Eng Progr., 68 (ó), 71-76* (1972)].

Tabla 1.5 Ciertas propiedades físicas de algunos hidrocarburos ligeros

Especie	Punto normal de ebullición, °C	Temperatura crítica, °C	Presión crítica, MPa	Volatilidad relativa aproximada a 0,101 MPa (1 atm)
Propano	−42.1	96.7	4.17	4.4
Buteno-l	-6.3	146.4	3.94	1.25
n-Butano	−0.5	152.0	3.73	1.055
trans-Buteno-2	0.9	155.4	4.12	1.11
cis-Buteno-2	3.7	161.4	4.02	
n-Pentano	36.1	196.3	3.31	3.2

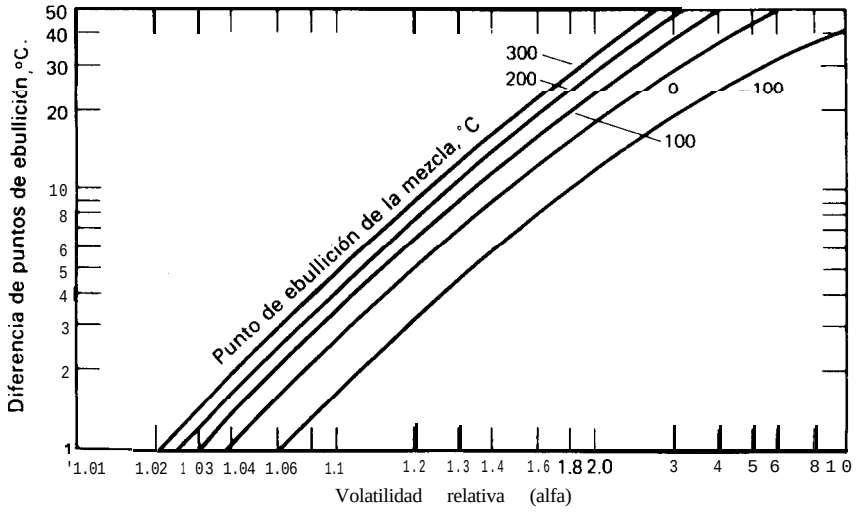


Figura 1.17 Volatilidad relativa aproximada de mezclas binarias de hidrocarburos a una atmósfera. [Reproducido, con autorización, de F. W. Melpolder y C. E. Headington, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 763-766 (1974)]

A modo de ejemplo, en la Tabla 1.5 se relacionan ciertas propiedades físicas de los componentes. Las especies se relacionan siguiendo el orden creciente de la temperatura normal de ebullición. Debido a que estos componentes son esencialmente no polares y semejantes en tamaño y forma, las temperaturas normales de ebullición son unos índices razonables de las diferencias de volatilidad. En este caso se puede aplicar la Fig. 1.17, tomada de Melpolder y Headington[14], para obtener volatilidades relativas aproximadas de las especies adyacentes de la Tabla 1.5. Es-

tos valores se incluyen en la Tabla 1.5, e indican que, mientras el propano y el n-pentano son fáciles de separar de la mezcla por destilación ordinaria, la separación del n-butano de los butenos sería extraordinariamente difícil por este método. Como un ejemplo adicional señalaremos que la separación industrial del etilbenceno y el p-xileno, con una diferencia de 2,1°C en sus temperaturas normales de ebullición y una volatilidad relativa de 1,06, se realiza por destilación pero se necesitan 350 platos distribuidos en tres columnas.[15]

1.7 Otros factores en la selección del separador

Cuando los criterios de propiedades físicas indican que la destilación ordinaria resultará difícil, es preciso considerar otros medios de separación. La elección final estará determinada por factores tales como:

1. Diseño de ingeniería y desarrollo. Si la operación es una de las ya establecidas, se puede adquirir el equipo de diseño mecánico estándar. La diferencia de costes entre un separador convencional que utiliza equipo auxiliar normalizado y un separador no convencional que requiere desarrollo y ensayo puede ser excesiva,
2. Costes fijos. Los costes fijos comprenden los costes del equipo y su instalación. Los costes del equipo dependen grandemente de la complejidad geométrica, de los materiales de construcción y de las condiciones de operación que ha de soportar. El último factor es favorable para los separadores que operan en condiciones ambientales. Cuando se comparan diversos tipos de separadores es preciso incluir los costes del equipo auxiliar (p. e., bombas, compresores, cambiadores de calor, etc.). Generalmente se necesitará un separador adicional y su equipo auxiliar para recuperar un AMS.
3. Costes de operación. Diferentes tipos de separadores tienen distintos costes de servicios, mano de obra, mantenimiento, depreciación y control de calidad. Si se necesita un AMS, no será posible recuperar el 100% de esta substancia y se generarán costes de reposición. El coste de las materias primas es con frecuencia la principal partida de los gastos de operación, Por tanto, es imperativo que el separador sea capaz de operar de acuerdo con la eficacia del diseño.
4. Operabilidad. Aunque no existen criterios distintivos para lo que constituye el diseño de un separador operable o no operable, la experiencia y el criterio de los ingenieros y operadores de planta debe tenerse muy en cuenta. Comprensiblemente, hay una fuerte resistencia frente al empleo del diseño mecánico no habitual, de equipo que ha de girar a elevada velocidad, de construcción frágil o que es de difícil mantenimiento. Por otra parte, la operación con fases gaseosas o líquidas es generalmente preferible a sólidos o suspensiones.

5. Seguridad. Cada vez es más frecuente conducir la valoración cuantitativa de los riesgos del proceso mediante las formas y efectos de los fallos, árbol de fallos, u otras alternativas analíticas. Por tanto, la probabilidad de un accidente, con la correspondiente pérdida potencial, es un factor de coste que, aunque probabilístico, deberá de tenerse en cuenta. Por ejemplo, la destilación a vacío de mezclas altamente combustibles, implica un riesgo al que deberá de asignarse una cantidad en dólares. Si el riesgo es elevado, deberá de evitarse tal operación.

6. Factores ambientales y sociales. La visión de la ingeniería no debe de contemplar solamente las normas actuales sino que debe de anticiparse al futuro. Plantas diseñadas para utilizar sistemas de refrigeración basados en agua de pozos, en áreas con gran descenso del nivel freático, son una incitación al desastre económico y social no solamente para la planta en particular sino también para la estructura de nuestro sistema de libre empresa. Lo más barato no es necesariamente lo mejor a largo plazo.

1.8 Síntesis de secuencias de separación

Consideremos el problema de separación de la Fig. 1.18, que está adaptado de Heaven.[16] Se han de recuperar tres productos esencialmente puros y un producto binario (pentanos). La Tabla 1.6 es una lista de las cinco especies ordenadas según la creciente temperatura normal de ebullición. Se incluyen también, obtenidas a partir de la Fig. 1.17, las correspondientes volatilidades relativas aproximadas, a 1 atm,

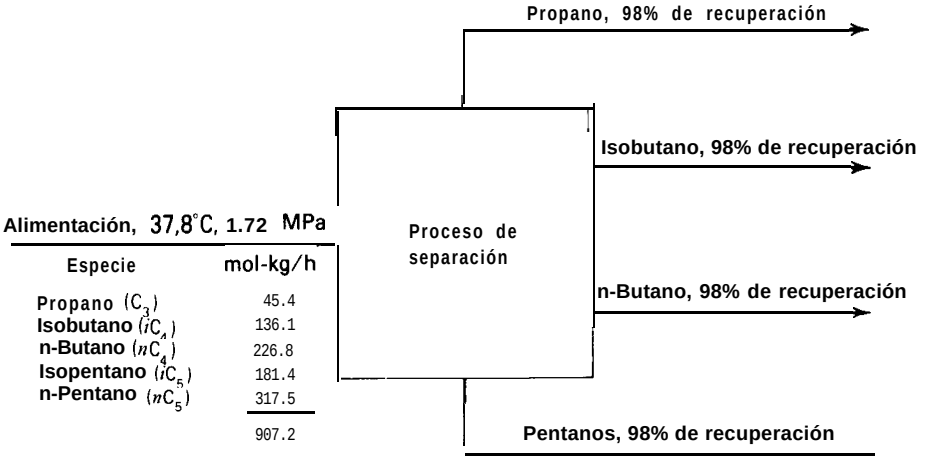


Figura 1.18 Problema de separación de parafinas. [Adaptado de D. L. Heaven, M. S. Thesis (1969).]

Tabla 1.6 Ciertas propiedades físicas de algunos hidrocarburos parafinicos

Especie	Punto normal de ebullición, °C	Volatilidad relativa aproximada a 1 atm (0,103 MPa)
Propano	-42.1	
Isobutano	-11.7	3.6
n-Butano	-0.5	1.5
Isopentano	27.8	2.8
n-Pentano	36.	

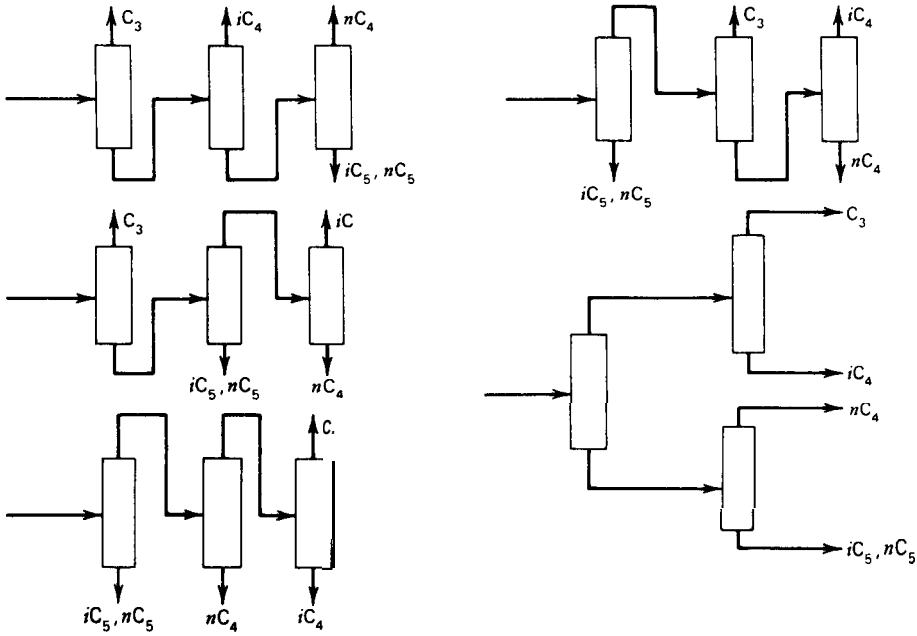


Figura 1.19 Secuencias de separación.

para las especies de puntos de ebullición adyacentes. Por lo menos son necesarios tres separadores de dos productos para obtener los cuatro productos. Puesto que ninguna de las volatilidades relativas son próximas a la unidad, la destilación ordinaria es probablemente el método más económico para efectuar las separaciones. Tal como se indica en los diagramas de bloques de la Fig. 1.19, son posibles tres secuencias diferentes de tres columnas de destilación, siendo necesario seleccionar una de ellas.

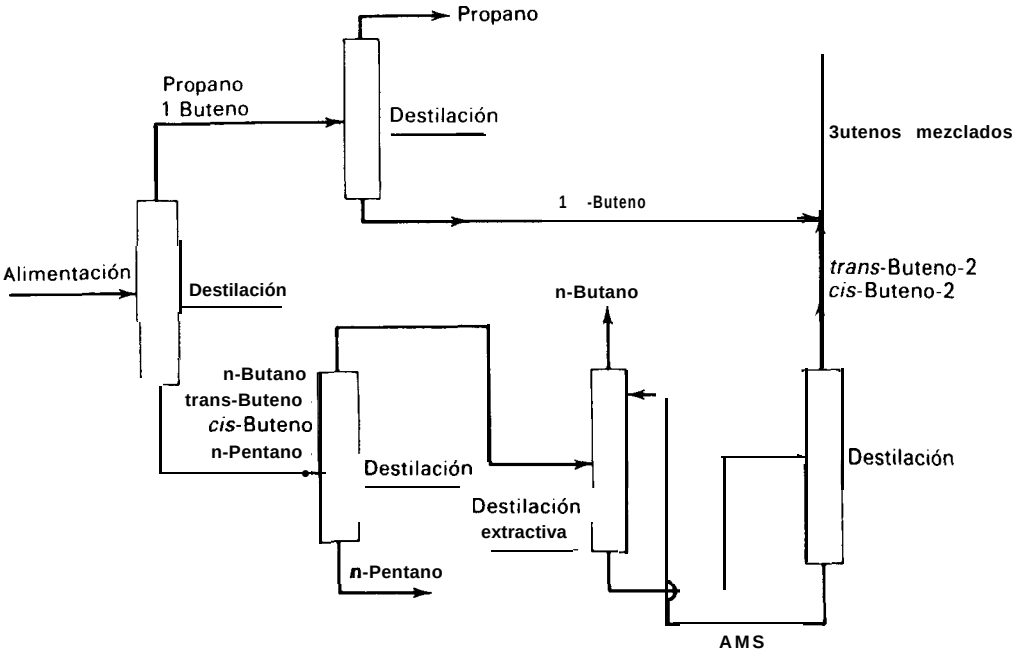


Figura **1.20 Secuencia de separación industrial.**

Para el problema más difícil de separación correspondiente a la Fig. 1.16 se supone que el n-pentano se puede separar por destilación ordinaria, pero para otras separaciones es preciso considerar tanto la destilación ordinaria como la destilación extractiva con furfural y agua como un AMS. Por tanto, son posibles 227 secuencias diferentes de separadores suponiendo que, cuando se utiliza un AMS, éste se separará por destilación ordinaria inmediatamente después del separador en el que el 4MS se ha introducido. En la Fig. 1.20 se muestra una secuencia industrial para el problema de la Fig. 1.16, y corresponde a una de las cinco secuencias, generadas mediante un programa de ordenador, que presentan costes muy próximos.

Se dispone de procedimientos sistemáticos para la síntesis de las secuencias de separación más económicas, que no requieren el diseño detallado de todas las configuraciones posibles. La base teórica de estos procedimientos se trata en el Capítulo 14.

1.9 Separadores basados en el contacto continuo de las fases

Los grandes separadores de la industria química son principalmente unidades de platos o etapas discretas. Sin embargo, en equipo de pequeño tamaño, una forma frecuente consiste en una columna vertical que contiene un lecho fijo que es mojado por una fase líquida descendente y que de forma continua contacta con la otra fase ascendente, tal como se indica en la Fig. 1.21. Tal como se describe en el Capítulo 2, se han desarrollado rellenos que proporcionan grandes áreas interfaciales para lograr un eficaz contacto de las fases.

El equipo que opera con contacto continuo de las fases no puede ser correctamente representado como un conjunto de etapas de equilibrio, sino que los procedimientos de diseño están generalmente basados en las velocidades de transferencia de materia que se integran para la altura de la fase que contacta. Dos suposiciones clave que simplifican los cálculos de diseño son: (1) flujo de émbolo en cada fase (es decir, ausencia de gradientes radiales de velocidad, temperatura y composición en los flujos globales) y (2) que la difusión axial, tanto de energía calorífica como de materia, es despreciable (es decir, que el mecanismo de transporte predominante en la dirección axial corresponde al flujo global). En algunos casos resulta

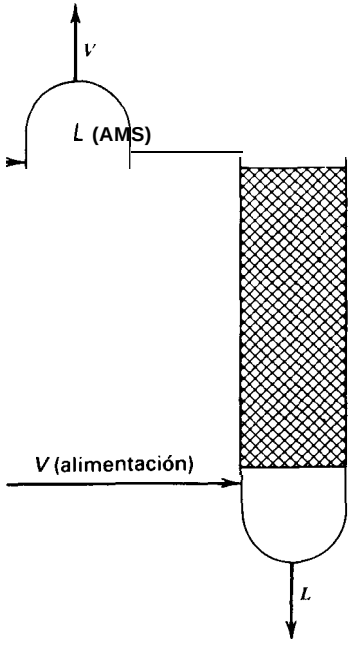


Figura 1.21 Absorbedor de columna de relleno.

conveniente determinar la altura equivalente a una etapa teórica. En el Capítulo 16 se presentan procedimientos detallados de diseño para el equipo de contacto continuo.

Referencias bibliográficas

1. Fear, J. V. D., and E. D. Innes, "Canada's First Commercial Tar Sand Development," *Proceedings 7th World Petroleum Congress,* Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1967, 3, 633–650.
2. Maude, A. H., "Anhydrous Hydrogen Chloride Gas," *Trans. AIChE,* 1942.38, 865-882.
3. Considine, D. M., Ed., *Chemical and Process Technology Encyclopedia,* McGraw–Hill Book Co., New York, 1974, 760-763.
4. Carle, T. C., and D. M. Stewart, "Synthetic Ethanol Production," *Chem. Ind.* (London), 830-839 (May 12, 1962).
5. Perry, R. H., and C. H. Chilton, Eds., *Chemical Engineers Handbook,* 5th ed., McGraw–Hill Book Co., New York 1973, Section 19.
6. Berndt, R. J., and C. C. Lynch, "The Ternary System: Dioxane-Benzene-Water," *J.* Amer. *Chem. Soc.,* 1944, 66, 282–284.
7. Hendry, J. E., and R. R. Hughes, "Generating Separation Processs Flowsheets," *Chem. Eng. Progr.,* 1972, 68 (6), 71-76.
8. Timmermans, J., *Physical-Chemical Constants of Pure Organic Compounds,* Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1950.
9. *Intemational Critica1 Tables,* McGraw–Hill Book Co., New York, 1926-1933.
10. *Technical Data Book-Petroleum Refining,* American Petroleum Institute, New York, 1966.
11. Perry, R. H., and C. H. Chilton, *Eds., Chemical Engineers' Handbook,* 5th ed., McGraw–Hill Book Co., New York, 1973, Section 3.
12. Weast, R. *C.,* Ed., *Handbook of Chemistry and Physics,* 54th ed., CRC Press, Cleveland, Ohio, 1973.
13. Reid, R. C., J. M. Prausnitz, and T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids,* 3rd ed., McGraw–Hill Book Co., New York, 1977.
14. Melpolder, F. W., and C. E. Headington, "Calculation of Relative Volatility from Boiling Points," *Ind. Eng. Chem.,* 1947, 39, 763-766.
15. Chilton, C. H., "Polystyrene via Natural Ethyl Benzene," *Chem. Eng.,* (N.Y.) 65 (24), 98-101 (December 1, 1958).
16. Heaven, D. L., *Optimum Sequencing of Distillation Columns in Multicomponent Fractionation,* M.S. Thesis in Chemical Engineering, University of California, Berkeley, 1969.

Problemas

1.1 En ***Hydrocarbon Processing***, 54 (ll), 97-222 **(1975),** se presentan diagramas de flujo y descripciones para un gran número de procesos petroquímicos. Indíquense las operaciones de separación de la Tabla 1.1 que se han de utilizar para cada uno de los siguientes procesos:

(a) Acroleína
(b) Ácido acrílico
(c) Acrilonitrilo (procesos **Sohio)**
(d) Amoníaco (M. W. Kellog Co.)
(e) Clorometanos
(f) Creso1
(g) Ciclohexano
(h) Etanolaminas (Scientific Design Co.)
(i) Etilbenceno (Alkar)
(j) Etileno (C-E Lummus)
(k) Isopreno
(1) Poliestireno (Cosden)
(m) Estireno **(Union** Carbide-Cosden-Badger)
(n) Purificación de ácido tereftálico
(o) Acetato de vinilo (Bayer AG)
(p) p-Xileno

1.2 Selecciónese una operación de separación de la Tabla 1.1 y estúdiese el ejemplo industrial de la referencia citada. Descríbase después un método alternativo de separación basado en una operación diferente de la Tabla 1.1 que podría utilizarse en lugar del seleccionado y compárense sobre la base de:

(a) Coste del equipo
(b) Consumo de energía
(c) Potencial de contaminación

(Por ejemplo, con referencia a la fila 6 de la Tabla 1.1, hay que describir un proceso de separación basado en una operación distinta de la absorción con etanolamina para separar el dióxido de carbono de los productos de combustión)

1.3 En la manufactura del caucho sintético se obtiene una fracción cérea, de bajo peso molecular, como un subproducto que se forma en disolución del disolvente de reacción, que es heptano normal. El subproducto tiene una volatilidad despreciable. Indíquese cuál de las siguientes operaciones de separación podría resultar adecuada para la recuperación del disolvente y por qué razón. Indíquese por qué las demás no son adecuadas.

(a) Destilación
(b) Evaporación
(c) Filtración

1.4 Considérese la separación de A de una mezcla con B. En la Tabla 1.1 se hace referencia a **la** extracción líquido-líquido (ll) con un solo disolvente, que disuelve **preferen-**

temente al disolvente B. ¿En qué condiciones habría de considerarse el empleo de dos disolventes diferentes? (12).

1.5 La Fig. 1.7 representa un absorbedor complejo con ebullición. Dar razones posibles, en una forma concisa, para el uso de:

(a) Absorbente en vez de reflujo
(b) Localizaciones de la alimentación en dos etapas diferentes
(c) Un ebullidor intermedio
(d) Un enfriador intermedio

1.6 Discutir las similitudes y diferencias entre las siguientes operaciones que figuran en la Tabla 1.1: vaporización de flash, condensación parcial y evaporación.

1.6 Discútanse las semejanzas y diferencias entre las siguientes operaciones que se relacionan en la Tabla 1.1: destilación, destilación extractiva, absorción con ebullición, stripping con reflujo y destilación azeotrópica.

1.8 Compárense las ventajas e inconvenientes de efectuar separaciones utilizando un AES, un AMS, un AES y AMS combinados, y reducción de presión.

1.9 Una solución acuosa de ácido acético que contiene 6,0 mol-g de ácido por litro ha de extraerse con cloroformo a 25°C para recuperar el ácido de las impurezas presentes en el agua que son insolubles en cloroformo. El cloroformo y el agua son esencialmente inmiscibles.

Si 10 litros de solución se extraen a 25°C, calcúlese el porcentaje de recuperación de ácido que se obtiene con 10 litros de cloroformo en las siguientes condiciones:

(a) Utilizando la cantidad total de disolvente en una sola etapa discontinua de extracción.
(b) Utilizando tres extracciones discontinuas con un tercio del total de disolvente en cada una de las tres extracciones.
(c) Utilizando tres extracciones discontinuas con 5 litros de disolvente en la primera, 3 litros en la segunda y 2 litros en la tercera.

A continuación se dan los datos de equilibrio para el sistema a 25°C en función de un coeficiente de distribución K''_D, siendo $K''_D = A_B/A_C$; A_C = concentración de ácido acético en agua, mol-g/litro, y A_B = concentración de ácido acético en cloroformo, mol-g/litro:

A_B	K''_D
3.0	2.40
2.5	2.60
2.0	2.80
1.5	3.20
1.0	3.80
0.7	4.45

1.10 (a) Cuando se lavan tejidos con agua, ¿sería más eficaz dividir el agua y lavar varias veces o utilizar todo el agua en un solo lavado? Explíquese.
(b) Idéese una máquina de lavado que conduzca al ciclo de lavado más eficaz para una cantidad de agua dada.

1.11 En el proceso CCD de cuatro tanques que se representa más abajo, 100 mg de A y 100 mg de B, inicialmente disueltos en 100 ml de disolución acuosa, se adicionan a 100 ml de disolvente orgánico en el tanque 1, siguiendo una serie de etapas de transferencia y de equilibrio entre fases para separar A de B.

(a) ¿Cuáles son los coeficientes de distribución para A y B si la fase orgánica se toma como fase I?

(b) ¿Cuál es la selectividad relativa de A con respecto a B?

(c) Compárese la separación alcanzada con la que se obtiene en una sola etapa discontinua de equilibrio.

(d) ¿Por qué el proceso de la figura no es una verdadera operación en contracorriente? ¿Podría ser ventajoso? [O. Post y L. C. Craig, ***Anal. Chem., 35,*** 641 (1963)].

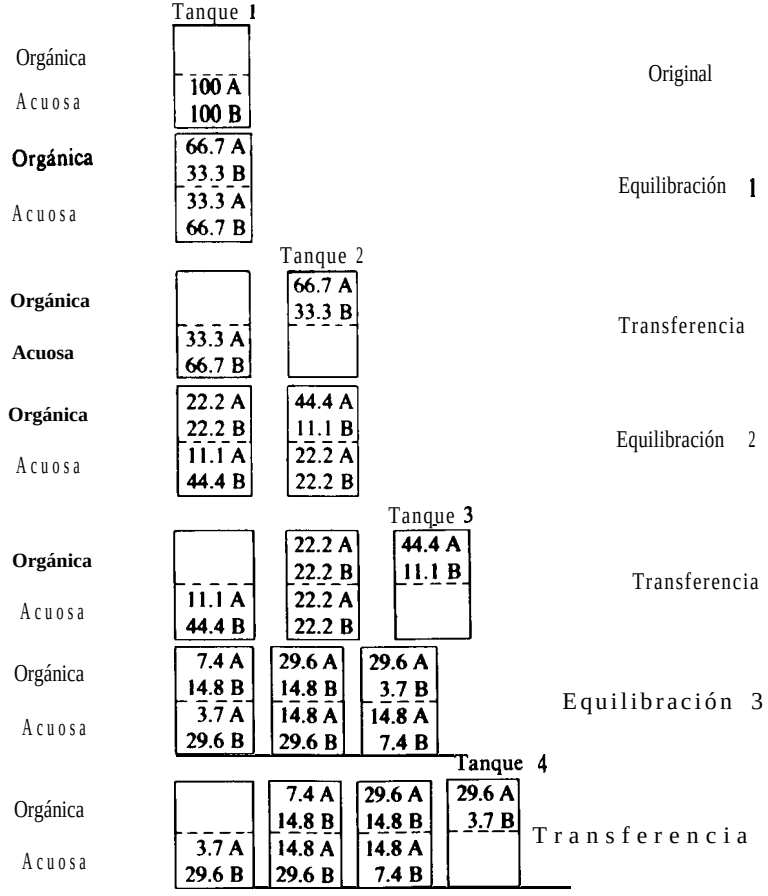


Figura 1.22 Proceso de distribución en contracorriente en cuatro tanques (CCD) para la separación de las substancias A y B.

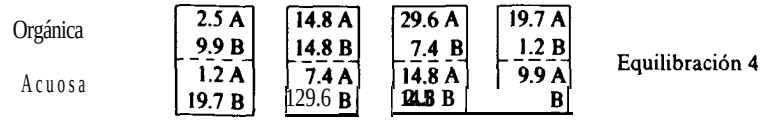


Figura 1.22. Continuación.

1.12 Una disolución acuosa del 20% en peso de nitrato de uranilo (NU) se trata con TBP para separar el 90% de nitrato de uranilo. Todas las operaciones se realizan por contactos discontinuos de equilibrio. Suponiendo que el agua y el TBP son mutuamente insolubles, ¿cuánto TBP se requiere para 100 g de disolución si en el equilibrio (g NU/g TBP) = 5,5(g NU/g H_2O) y:

(a) todo el TBP se utiliza de una sola vez?
(b) se utiliza la mitad en cada una de dos etapas consecutivas?
(c) se utilizan dos etapas en contracorriente?
(d) se utiliza un número infinito de etapas en corrientes cruzadas?
(e) se utiliza un número infinito de etapas en contracorriente?

1.13 El nitrato de uranilo (NU) contenido en 2 kg de una disolución acuosa del 20% en peso ha de extraerse con 500 g de fosfato de tributilo. Utilizando los datos de equilibrio del Problema 1.12, calcúlense y compárense los porcentajes de recuperación para los siguientes procedimientos alternativos:

(a) una etapa discontinua de extracción
(b) tres extracciones discontinuas utilizando una tercera parte de disolvente en cada carga (el disolvente se retira después de contactar toda la fase de NU)
(c) extracción en dos etapas en corrientes paralelas
(d) extracción en tres etapas en contracorriente
(e) extracción en contracorriente con un número infinito de etapas
(f) extracción en corrientes cruzadas con un número infinito de etapas

1.14 Mil kilogramos de una disolución del 30% de dioxano en agua se tratan con benceno a 25°C para separar el 95% del dioxano. El benceno está exento de dioxano y se pueden utilizar los datos del Ejemplo 1.1. Calcúlese el disolvente que se requiere para:

(a) una sola extracción discontinua
(b) dos etapas en corrientes cruzadas utilizando cantidades iguales de benceno
(c) dos etapas en contracorriente
(d) un número infinito de etapas en corrientes cruzadas
(e) un número infinito de etapas en contracorriente

1.15 Se utiliza cloroformo para extraer ácido benzoico contenido en una corriente efluente de agua residual. El ácido benzoico está presente en una concentración de 0,05 mol-g/litro en el efluente, que se descarga a razón de 1 000 litros/hora. El coeficiente de distribución del ácido benzoico para las condiciones del proceso viene dado por

$$C^{I} = K_D'' C^{II}, \qquad \text{siendo} \qquad K_D'' = 4{,}2$$

y

C^{I} = concentración molar del soluto en el disolvente
C^{II} = concentración molar del soluto en el agua

Puede suponerse que el cloroformo y el agua son inmiscibles.

Si se utilizan 500 litros/h de cloroformo, compárese la fracción de ácido benzoico separado en los siguientes casos:

(a) un solo contacto de equilibrio
(b) tres contactos en corrientes cruzadas con porciones iguales de cloroformo
(c) tres contactos en contracorrientes

1.16 El coeficiente de distribución del etanol (E) entre el agua (W) y un éster (S) es aproximadamente = (mol % de E en S)/(mol % de E en W) = x^{I}/x^{II} a 20°C. Una disolución de 10 mol % de E en W se extrae con S para recuperar el etanol. Compárense las separaciones que se obtienen en contracorriente, corrientes paralelas y corrientes cruzadas (con cantidades iguales de disolvente en cada etapa) para relaciones de alimentación de S a W de 0,5, 5 y 50 para una, dos, tres e infinitas etapas. Supóngase que el agua y el éster son inmiscibles.

Repítanse los cálculos suponiendo que los datos de equilibrio están representados por la ecuación $x^{I} = (2x^{II})/(1 + x^{II})$.

1.17 Antes de licuarlo, el aire se seca poniéndolo en contacto con gel de sílice como adsorbente. El aire entra en el secadero con 0,003 kg de agua/kg de aire seco y ha de secarse hasta un contenido mínimo de agua de 0,0005 kg/kg de aire seco. Utilizando los datos de equilibrio que se indican más abajo, calcúlese los kg de gel por kg de aire seco que se requieren para los siguientes casos:

(a) un contactor discontinuo de una sola etapa
(b) un sistema de dos etapas en contracorriente
(c) un contactor de dos etapas con corrientes cruzadas y flujo de adsorbente dividido en dos partes iguales

$\frac{\text{Kg } H_2O}{\text{Kg aire seco}}$	0.00016	0.0005	0.001	0.0015	0.002	0.0025	0.003
$\frac{\text{Kg } H_2O}{\text{Kg gel}}$	0.012	0.029	0.044	0.060	0.074	0.086	0.092

Datos tomados de L. C. Eagleton and H. Bliss, *Chem. Eng. Prog.*, 49,543 (1953).

1.18 Una nueva regulación limita el SH_2 en los gases de escape a 3.5 g/1 000 m^3 a 101,3 kPa y 20°C. Se ha de diseñar un absorbedor con agua para tratar 1000 m^3 de aire Por año conteniendo 350 g de SH_2. La relación de equilibrio para la distribución de SH_2 entre aire y agua a 20°C y 101,3 kPa es aproximadamente y = 500 x.

Suponiendo que tanto la evaporación de agua como la solubilidad del aire en el agua son despreciables, ¿cuántos kg de agua se necesitan si el absorbedor que se utiliza:

(a) tiene una sola etapa de equilibrio?
(b) tiene dos etapas en contracorriente?
(c) tiene infinitas etapas en contracorriente?

Si existe también una regulación que prohíbe verter agua conteniendo más de 100 ppm de SH_2, ¿cómo se afectaría su diseño y elección del proceso?

1.19 Repítase el Ejemplo 1.1 para un disolvente cuyo valor de E = 0,90. Presente los resultados con una gráfica análoga a la de la Fig. 1.15. ¿Ofrecería el flujo en contracorriente también una notable ventaja con respecto al flujo en corrientes cruzadas? ¿Es deseable elegir el disolvente y el flujo de disolvente de forma que $E > 1$? Razónese la respuesta.

1.20 Dedúzcanse las ecuaciones 1-14, l-15, 1-19 y l-20.

1.21 Utilizando la Fig. 1.17 con datos del Apéndice I, constrúyase una representación gráfica de log α (volatilidad relativa), con referencia a n-C_5, de las parafinas normales C_5 a C_{12}, frente al número de átomos de carbono (5 a 12) a una temperatura y presión razonables. Sobre el mismo gráfico represéntese log α para hidrocarburos aromáticos C_6 a C_{10} (benceno, tolueno, etilbenceno, etc.), también con referencia a n-C_5. ¿Qué separaciones son posibles por destilación ordinaria en una mezcla de parafinas normales y compuestos aromáticos? (E. D. Oliver, *Diffusional Separation Processes: Theory, Design & Evaluation,* J. Wiley & Sons, New York, 1966, Capítulo 13).

1.22 Discútanse los posibles métodos de separación de mezclas de o-Xileno, m-Xileno, p-Xileno y etilbenceno a la vista de las siguientes propiedades físicas:

Tabla del problema 1-22

	o-Xileno	m-Xileno	*p*-Xileno	Etilbenceno
Temperatura normal de ebullición, °F	291.2	282.7	281.3	277.2
Temperatura de congelación, °F	-13.4	54.2	55.9	- 138.8
Variación de la temperatura de ebullición con la presión, °F/mmHg	0.0894	0.0883	0.0885	0.0882
Momento dipolar, 10^{-18} esu	0.62	0.36	0.0	
Constante dieléctrica	2.26	2.24	2.23	2.24
Densidad a 20 °C, g/cm³	0.8802	0.8642	0.8610	0.8670

1.23 Utilizando las constantes de propiedades físicas del Apéndice I y diversos manuales, discútase qué operaciones deben utilizarse para separar mezclas de:

(a) propano y metano
(b) acetileno y etileno
(c) hidrógeno y deuterio
(d) o-xileno y p-xileno
(e) petróleo asfáltico y no asfáltico
(f) calcio y estroncio 90
(g) hidrocarburos aromáticos y no aromáticos
(h) poliestireno (peso molecular = 10 000) y poliestireno (peso molecular = 100 000)
(i) agua y NaCl

1.24 Se ha de separar la alimentación en los productos, que se especifican ambos en la tabla. Dibújese un diagrama de bloques sencillo presentando una secuencia práctica de

operaciones para conseguir los resultados deseados. Justifique brevemente las razones de su elección.

Alimentación	**Productos**
45% de alcohol	1. 98% de alcohol, 2% de B
45% del disolvente orgánico B	2. 98% del disolvente orgánico B, conteniendo 2% de alcohol
10% de una cera soluble no volátil	3. Cera soluble en el disolvente B

Propiedades

Temperatura de ebullición del alcohol = 120°C
Temperatura de ebullición del disolvente orgánico B = 250°C
La viscosidad de la cera soluble para una concentración del 10% es análoga a la del agua
La viscosidad de la cera soluble para una concentración del 50% es análoga a la de un aceite lubricante
El alcohol es algo soluble en agua
El disolvente oragánico B y el agua son practicamente inmiscibles
La cera es insoluble en agua

1.25 Aplique la ecuación de la presión de vapor de Clapeyron para deducir una expresión algebraica del tipo de la relación que se da en la Fig. 1.17. Utilice su expresión, juntamente con la regla de Trouton, con el fin de contrastar la Fig. 1.17 para una diferencia de temperatura de 20°C y una mezcla que hierve a 100°C.

1.26 Considérese la separación de una mezcla de propileno, propano y propadieno, presentando diagramas como los de la Fig. 1.19.

(a) Dos secuencias de columnas ordinarias de destilación
(b) Una secuencia basada en el empleo de la destilación extractiva con un disolvente polar además de la destilación ordinaria.

1.27 Una mezcla de 70% de benceno, 10% de tolueno y 20% de o-xileno ha de separarse en componentes puros por medio de una secuencia de dos columnas de destilación ordinaria. Represéntense diagramas como los de la Fig. 1.19, de la secuencia más conveniente, basándose en las siguientes reglas heurísticas:

(a) separar primeramente, si es posible, los componentes más abundantes
(b) dejar la separación más difícil para el final

1.28 Desarrollar un programa para separar por destilación una mezcla formada por 50, 10, 10 y 30% de moles de metano, benceno, tolueno y o-xileno, respectivamente, empleando las dos reglas heurísticas dadas en el problema anterior.

1.29 Sugiérase un diagrama de flujo para separar los efluentes del reactor de la obtención de acrilonitrilo ($2C_3H_6 + 3O_2 + 2NH_3 \rightarrow 2C_3H_3N + 6H_2O$).

El efluente del reactor contiene 40% de gases inertes, 40% de propileno, 8% de propano, 6% de acrilonitrilo, 5% de agua y 1% de impurezas pesadas. Los requerimientos de diseño son:

1. Purga de gases inertes sin excesivas pérdidas de acrilonitrilo o propileno.

2. Recirculación de propileno al reactor sin recircular el acrilonitrilo.
3. Purga de propano para evitar la acumulación de propano en el reactor.
4. Recuperación dtl acrilonitrilo para su final recuperación. (D. F. Rudd, G. J. Powers y J. J. Siirola, ***Process Synthesis***, Prentice-Hall Book Co., 1973, pág. 176).

1.30 Presente todos los esquemas de separación que pueda para el problema de la Fig. 1.16, suponiendo que, en presencia de furfural como un MSA, el n-butano es más volátil que el l-buteno y que no se puede utilizar la destilación ordinaria para separar el n-butano del ***trans***-buteno-2. El furfural es menos volátil que el n-pentano. Uno de tales esquemas se presenta en la Fig. l-20.

2

EQUIPO PARA CONTACTO DE FASE MÚLTIPLE

Puesto que la destilación es un proceso industrial muy importante para la separación de componentes por medios físicos, se ha realizado un gran esfuerzo para aumentar la eficacia del equipo de destilación ya existente y para desarrollar nuevos tipos de dispositivos de contacto vapor-líquido que se acerquen más al equilibrio (la condición de eficacia 100%) entre las fases que destilan.

William G. Todd y Matthew Van Winkle, 1972

Cuando se conocen los datos termodinámicos se pueden desarrollar algoritmos adecuados para predecir ccn exactitud las etapas que se requieren para una separación específica. Sin embargo, cuando se procede al diseño mecánico del equipo, conviene recordar las palabras de D. B. McLaren y J. C. Upchurch:

> El alquimista todavía está con nosotros, si bien oculto por las montanas de los cálculos de ordenador. Las decisiones y acciones que conducen a una operación sin problemas depende del "arte" del profesional. Un diccionario define el arte como

un "poder creativo personal no analizable". Es este poder, más la experiencia, lo que marca la diferencia entre el éxito o el fracaso del equipo de proceso.'

Las compañías químicas generalmente no intentan realizar el diseño mecánico de su propio equipo de proceso. Los ingenieros realizan los cálculos y los experimentos necesarios para completar el pliego de datos de diseño de un fabricante, tal como se muestra en la Fig. 2.1 para un contactor vapor-líquido. El fabricante, que con frecuencia no está informado del producto químico que va a ser procesado, presenta un diseño mecánico recomendado y su presupuesto, que han de ser evaluados por los ingenieros de las compañías debido a que, aún cuando el funcionamiento esté garantizado, las paradas por modificaciones y substituciones son costosas.

Pliego de datos de diseño del proceso

Partida o servicio No.				
Diámetro de la torre, D. 1.				
Espaciado entre los platos, pulgadas				
Platos totales en la sección				
Max ΔP, mm Hg				
Condiciones en el plato No.				
Vapor que llega al plato, "F				
Presión				
Compresibilidad				
° Densidad, lb/pie^3				
° Velocidad de flujo, lb/h				
pie^3 /s (cfs)				
cfs$\sqrt{D_V/(D_L - D}$,)				
Líquido que sale del plato, ° F				
Tensión superficial				
Viscosidad, cp				
' Densidad. lb/pie^3				
°Velocidad de flujo, lb/h				
Líquido caliente, GPM				
Tendencia a la formación de espuma.	Ninguna-Moderada ___	Elevada- Severa ___		

"Estos valores son necesarios en esta forma para entrar directamente en el ordenador

NOTAS

1. Esta forma puede utilizarse para diferentes secciones de platos en una sola torre, para varias torres o para diferentes casos de carga. Utilícense hojas adicionales si fuese necesario.
2. ¿Existe capacidad máxima para la deseada relación constante vapor-líquido?
3. Capacidad de tratamiento mínimo como % de la capacidad de diseño: ..... %
4. Velocidad de descenso permitida (si está especificada): ..... ft/s
5. Número de vías de flujo o pasos: . . . ., Elección Glisch; .....
6. Platos numerados: de la cabeza a cola . . ..; de cola a cabeza . . . . . .
7. Incluir dibujos de platos y torre para columnas disponibles
8. Tamaño del agujero de hombre, D.I. ..... pulgadas

9. Accesos de personas separables: cabeza . ..._.....; colas .....; cabeza y colas . . . . .
10. Corrosión permitida: c.s . ..... ; Otros
11. Necesidad de vertederos ajustables: si .....; no . . . . . .
12. Material de relleno. en caso necesario .....; no es necesario .....
13. Material y espesor de los platos
14. Material de las válvulas
15. último usuario
16. Localización de la planta
17. Otros

Figura 2.1 Típico pliego de datos del fabricante para un contactor vapor-liquido de platos o de relleno. (Cortesía de F. Glitsch and Sons.)

Hasta los años 1950 casi todas las grandes compañías químicas y petrolíferas, que tenían equipos de investigación y grandes medios de ensayo, se basaban en los fabricantes de equipo y en la experiencia para comparar los datos de funcionamiento del equipo de contacto entre fases. Esta forma de proceder ha variado considerablemente al establecerse en 1953 una compañía cooperativa, no lucrativa, de ensayo e investigación, la Fractionation Research Inc., que reúne y distribuye entre las compañías que son miembros de la cooperativa los datos de operación de todos los equipos de fraccionamiento que le son sometidos a ensayo. Estos datos han suprimido buena parte del "arte" en el diseño del equipo. Sin embargo, una gran parte de la bibliografía evaluativa del funcionamiento del equipo de proceso es fragmentaria y altamente subjetiva.

Este capítulo comprende una descripción cualitativa del equipo utilizado en las operaciones más frecuentes de separación (es decir, destilación, absorción y extracción) y considera los parámetros de diseño y las características de operación. En el Capítulo 13 se tratan aspectos más cuantitativos del diseño.

2.1 Parámetros de diseño para aparatos de transferencia de materia en fase múltiple

En la Sección 1.4 se ha introducido el concepto de plato o etapa de equilibrio, donde las fases *ligera* y *pesada* se ponen en contacto, se mezclan y posteriormente se separan. Las fases ligera y pesada pueden ser gas y líquido como en destilación y en absorción de gases, dos líquidos inmiscibles en extracción líquido-líquido, o un sólido y un líquido en lixiviación. Generalmente las fases fluyen en contracorriente, y, tal como se ha visto en el ejemplo 1.1, el número de etapas, la temperatura y la presión, así como la velocidad de flujo y la composición de la alimentación han de estar bien establecidas antes de intentar un diseño mecánico. El problema de diseño, por tanto, consiste en construir un dispositivo que tenga el número requerido de etapas y sea económico, digno de confianza, seguro y fácil de operar. Las dos clases de dispositivos de transferencia de materia de verdadera importancia comercial son los contactores por etapas y los contactores continuos. En la Fig. 2.2*a* se representa un contactor líquido-vapor por etapas, donde cada plato es una etapa diferente y las fases se separan después de cada contacto. La mezcla de líquido y vapor en los platos se promueve dispersando el gas en el líquido, que es la fase continua. Los platos más frecuentemente utilizados tienen caperuzas o válvulas de barboteo para mantener el líquido sobre el plato y dirigir el flujo de gas, así como también los platos perforados en los que el gas se dispersa a través de pequeños orificios, manteniendo el líquido sobre el plato exclusivamente a causa de la caída de presión.

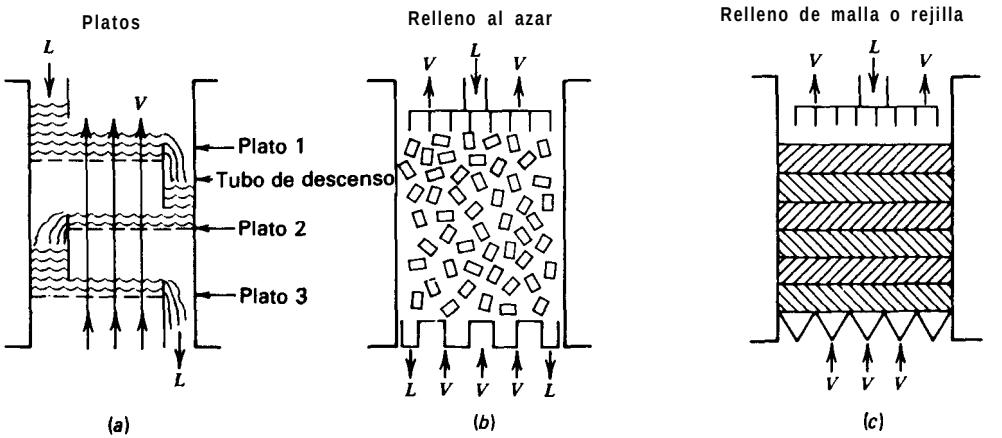


Figura 2.2 Dispositivos comerciales para transferencia de materia. (a) Platos. *(b)* Relleno al azar. (*c*) Relleno de malla.

En los contactores continuos de las Figs. 2.2*b* y c, no hay etapas diferenciadas, el contacto es continuo, y la separación de las fases ocurre en los extremos del aparato. Generalmente la fase gaseosa es continua, siendo el objetivo del relleno promover la turbulencia al provocar un camino tortuoso del flujo de gas a través del líquido, que fluye por el interior y alrededor del relleno. El relleno puede estar formado por anillos o monturas de material cerámico, metálico o plástico, dispuestos al azar en la torre, o bien espirales, rejillas o mallas metálicas cuidadosamente colocadas. Las columnas de relleno y de platos se pueden utilizar también para separaciones líquido-líquido, pero requieren una agitación adicional para ser eficaces.

En el tratamiento que sigue de los parámetros de diseño es evidente que no todos los parámetros son de igual importancia en todas las operaciones. Por ejemplo, la caída de presión es de capital importancia en la destilación a vacío de un crudo, pero su importancia es muy pequeña en la extracción líquido-líquido de penicilina a partir de líquidos de fermentación; la eficacia de las etapas no es importante en el diseño de una columna de destilación del whisky, que necesita pocas etapas, pero puede resultar crítica para un desisobutanizador, que puede requerir más de cien etapas.

Capacidad

Las relaciones de equilibrio establecen que para obtener una determinada separación se requiere un cierto número de etapas. Este número es independiente de que se haya de procesar 1 kg ó 100 millones de kg por año. Aunque el número de etapas no variará, las dimensiones físicas del equipo (particularmente el diámetro) aumentará proporcionalmente con el flujo que circule a su través, siendo tales dimensiones función de la hidrodinámica y del tiempo que se precisa en cada etapa. Supóngase, por ejemplo, que consideraciones hidrodinámicas exigen que la velocidad superficial media del vapor sea de 1 m/s. Si la densidad del vapor es de 2 kg/m^3, una etapa puede tratar una densidad de flujo de materia de (1 m/s)(2 kg/m^3) = 2 $kg/s.m^2$, y de esta forma se establece el diámetro de la columna en función del flujo a través de la misma; si se han de procesar 5 kg/s de vapor, el área de la sección transversal de la columna tiene que ser (5 kg/s)/(2 $kg/s.m^2$) = 2,5 m^2.

Es importante que una columna esté diseñada para operar con un intervalo de composiciones, así como de flujos de vapor y líquido, tan amplio como sea posible. En los años 1950 y 1960 algunas compañías petrolíferas construyeron unidades de refinería que tan sólo podían operar eficazmente en un estrecho intervalo de capacidad. Durante el embargo del petróleo árabe aprendieron una costosa lección, cuando la falta de crudos del Oriente Medio obligaron a una reducción de la producción.

Los parámetros estructurales, tales como la relación de esbeltez, con frecuencia deciden la posibilidad de realización práctica. Un ingeniero tendría muchas dificultades en encontrar un contratista serio para construir una columna de 40 m de longitud y medio metro de diámetro.

Caída de presión

A causa de la labilidad térmica y a la posibilidad de reacciones químicas tales como polimerizaciones y oxidaciones, con frecuencia es preciso operar a alto vacío. En este caso la caída de presión a través de la columna es un parámetro crítico. La caída de presión es también importante en los sistemas que tienden a formar espuma; una elevada caída de presión acentúa esta tendencia (si bien presiones absolutas elevadas tienden a reducirla).

Costes

La carcasa de la columna, más las bombas auxiliares, los cambiadores de calor, el calderín y el condensador de reflujo cuestan de tres a seis veces más que los platos o el relleno de una instalación típica situada al aire libre y que opera a presión o a vacío. En casos especiales, pueden variar los órdenes de magnitud; Sawistowski y Smith[2] presentan un análisis de costes de una columna en la que la carcasa más el equipo auxiliar cuesta menos que los platos.

También son de gran importancia los servicios (electricidad, vapor, agua de refrigeración, etc.) puesto que los costes de operación son habitualmente de dos a seis veces la depreciación anual del equipo. Habida cuenta de la muy alta relación de costes de la estructura y los servicios con respecto a las partes internas de la columna, es evidente que un ingeniero que no especificase más que los platos o el relleno más eficaz y versátil de la columna estaría considerando "el chocolate del loro".

Operabilidad

Es algo que depende grandemente de los factores humanos. En muchas de las grandes compañías los nuevos diseños se desarrollan por un departamento central de ingeniería en colaboración con los fabricantes y están sometidos a la aprobación del director de la planta en la que se va a instalar el equipo.

Una conversación típica entre el ingeniero del departamento central de ingeniería, el ingeniero de ventas del fabricante del equipo, el director de planta y su ingeniero de mantenimiento podría ser aproximadamente la que se transcribe seguidamente.

Director de planta — **¿Tomamos un café? Tenemos aquí mismo el peor café de Louisiana, que hemos molido nosotros. (La conversación que continúa durante horas y que trata de la caza, la pesca y el tiempo, ha concluido.)**

Ingeniero central — **¿Hablamos de la torre de glicol? Ya sólo quedan unos 12 ó 15 meses para la compra del equipo. ¿Tienen ustedes alguna propuesta a la**

vista de nuestros datos obtenidos en los experimentos de planta piloto?

Director de planta Ya saben ustedes lo ocupados que estamos. ¿Qué piensan ustedes?

Ingeniero de ventas Nosotros hemos tratado tres toneladas de glicol crudo en nuestra columna de ensayo y creemos que nuestro relleno 240-Z da lugar a una columna más eficaz con un coste más bajo.

Director de planta Eso me suena bien. ¿De qué está hecho el relleno?

Ingeniero de ventas Es un plástico propio desarrollado para nosotros por Spillips Petroleum. Tiene un punto de distorsión térmica de 350°F y una resistencia a la tensión de ...

Ing. de mantenimiento ¿No hemos ensayado una vez un relleno de plástico en nuestra columna de laboratorio? Perico tardó cuatro días en vaciarla.

Ingeniero central Debieron de haber perdido vacío y se les disparó la temperatura, ¿disponen de un informe sobre sus ensayos?

Ingeniero de ventas En los últimos cinco años se han conseguido importantes mejoras en plásticos. Nuestro plástico 240-Z ha soportado condiciones de operación mucho más severas.

Director de planta Me parece haberle oído decir al viejo Jim Steel que ellos ensayaron un relleno de tela metálica en una columna de glicol en Baytown. Se inundó, y cuando abrieron el relleno estaba hecho un higo.

Ingeniero de ventas Sería un producto de la competencia. No quiere decir que jamás cometamos errores, pero ...

Director de planta ¿Puede facilitarme el número de teléfono de algunas personas que estén utilizando su relleno en columnas de glicol?

Ingeniero de ventas Esta sería nuestra primera columna de glicol, pero puedo darle el nombre de algunos clientes que están encantados con nuestro 240-Z.

Ing. de mantenimiento Las viejas campanas de barboteo que colocamos en la columna ll funcionan francamente bien.

Ingeniero central Creo recordar que hace unos años tenían ustedes algunos problemas con las oscilaciones del líquido y la inundación . . . . etc.

El comentario a esta conversación es que por lo menos una de las nuevas grandes columnas para la destilación de glicol construidas en los dos últimos años tenía campanas de barboteo (supuestamente obsoletas). La resistencia del ingeniero de mantenimiento a experimentar con nuevos diseños es comprensible. Hay un gran número de potenciales problemas de operación que pueden complicarle la vida y, algunas veces, probablemente los ha tenido. Los contactores vapor-líquido de columnas de relleno pueden presentar varios problemas, que se comentan a continuación.

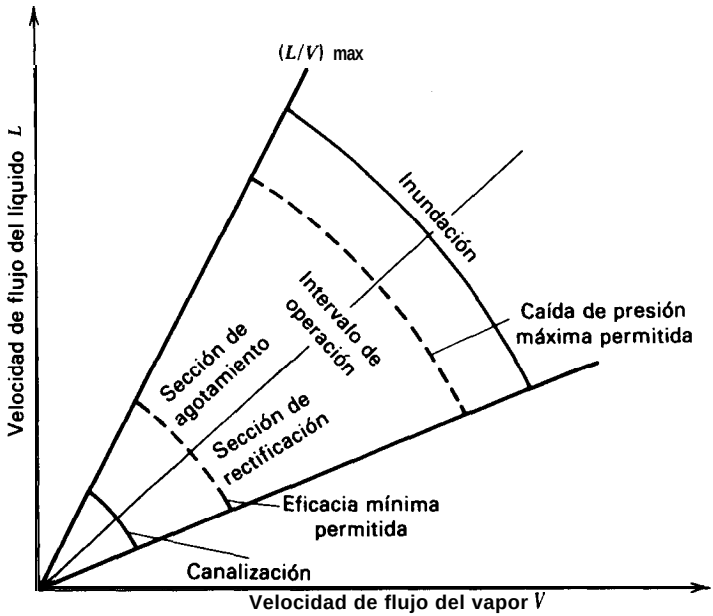
Inundación. Esta condición ocurre cuando las velocidades del vapor y/o el líquido son tan grandes que la caída de presión del gas es superior a la carga neta de gravedad del líquido, que de esta forma es arrastrado hacia arriba en la columna.

Canalización (bypass). La función del relleno es promover la turbulencia de los fluidos y la transferencia de materia mediante la dispersión del líquido que, idealmente, fluye formando una película sobre la superficie del relleno y como gotitas entre los cuerpos de relleno y por el interior de los mismos. Para flujos bajos de líquido y/o vapor, o si la alimentación líquida no es uniformemente distribuida sobre el relleno, tenderá a descender por las paredes mientras que el vapor circula por la parte central. A velocidades de flujo muy bajas puede no haber suficiente líquido para mojar la superficie del relleno.

La inundación y la canalización restringen los intervalos de los flujos de liquido y vapor para la operación de la columna. En la Fig. 2.3 se presentan esquemáticamente, para una aplicación típica de destilación, los límites de operación de una columna en función de las velocidades de flujo del líquido y del vapor. Aunque el intervalo máximo de operabilidad está regido por la inundación y la canalización, consideraciones de tipo práctico limitan el intervalo entre alcanzar una eficacia mínima y la caída de presión máxima permitida.

Aunque las columnas de platos pueden generalmente operar dentro de intervalos más amplios de los flujos de vapor y líquido que las columnas de relleno, tienen también sus propios problemas. Estas disfunciones de los platos dependen en alguna medida del tipo de plato que se utilice: perforados, de válvula o caperuza de barboteo. Las disfunciones más frecuentes que conducen a disminución de la eficacia e inoperancia son:

Formación de espuma. Este problema, que es muy parecido al que se presenta en destilación extractiva y en absorción, se agrava por la presencia de impurezas (frecuentemente durante la puesta en marcha), bajas presiones y elevadas velocida-



. Figura 2.3 Inundación y **canalización** en columnas de relleno.

des de la fase gaseosa. En un régimen de **espumación** moderadamente elevado, el líquido es arrastrado por el gas hasta la etapa siguiente y las eficacias de separación disminuyen, como máximo, en un 50%. Por otra parte, la espuma puede también arrastrar vapor hacia la etapa inferior. En casos extremos, los tubos de bajada (que conducen el flujo de líquido entre las etapas) se pueden llenar totalmente de espuma y provocar inundación de una forma análoga a lo que ocurre en columnas de relleno. Por otra parte, las columnas de platos pueden inundarse aún cuando no se forme espuma si las caídas de presión o las velocidades de flujo del líquido son suficientemente grandes para que el nivel de líquido sobrepase el espaciado entre los platos, dando lugar a retroceso del líquido en los tubos de descenso.

Arrume. En una columna que funciona correctamente, la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar en una capa de espuma o niebla turbulenta con una elevada área interfacial que se forma sobre el líquido del plato. Una inadecuada separación del líquido y el vapor que forman la espuma da lugar a que ésta se mezcle con el líquido del plato superior, con la consiguiente disminución de la eficacia. El arrastre se debe con frecuencia a un tamaño inadecuado de los tubos de descenso o del espaciado entre los platos.

Mala distribución del líquido. Para controlar la altura del líquido sobre el plato se utilizan vertederos situados a la entrada de los tubos de descenso. En platos

muy grandes o mal diseñados puede variar la altura del líquido a través del plato dando lugar a un apreciable gradiente hidráulico. Esto puede provocar un flujo no uniforme del gas y, en casos extremos, flujos inestables con oscilaciones del gas y el líquido. Las medidas habituales de prevención consisten en utilizar varios tubos descendentes o pasos y divisiones en los platos, o bien dirigir el flujo de vapor de forma que fuerce el líquido a circular a través del plato.

Goteo. Los platos perforados, y también otro tipo de platos, solamente cuentan con la presión del gas para mantener el líquido sobre el plato, de forma que en el punto *de* goteo, comienza a caer líquido a través de los orificios de los platos. El caso extremo recibe el nombre de vaciamiento.

En la Fig. 2.4 se muestra el mal funcionamiento de un plato en función del flujo de vapor y líquido. Con ciertos tipos de platos no ocurren algunas de estas disfunciones.

Eficacia de las etapas

Las columnas de relleno que se utilizan en contactores continuos se caracterizan por la altura equivalente a un plato teórico, HETP. Dos magnitudes relacionadas son: (a) la altura de la unidad de transferencia, HTU, que es aproximadamente proporcional a la HETP y, en general, algo más pequeña, y (b) los coeficientes de trans-

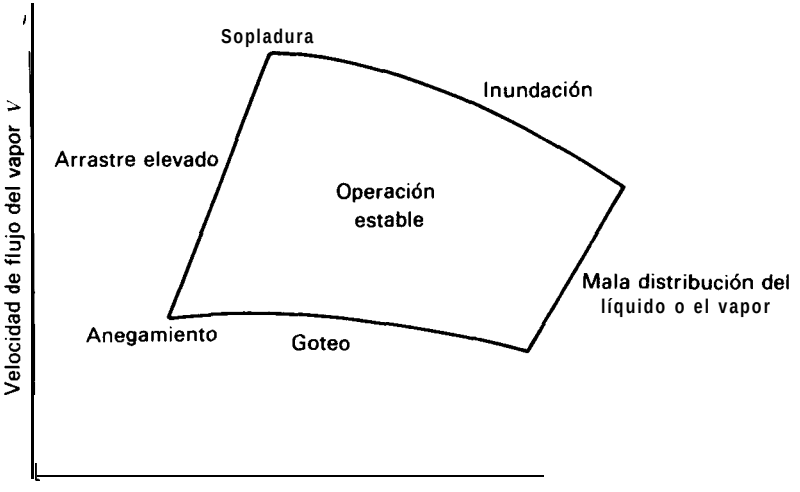


Figura 2.4 Mal funcionamiento de un plato en función de la carga.

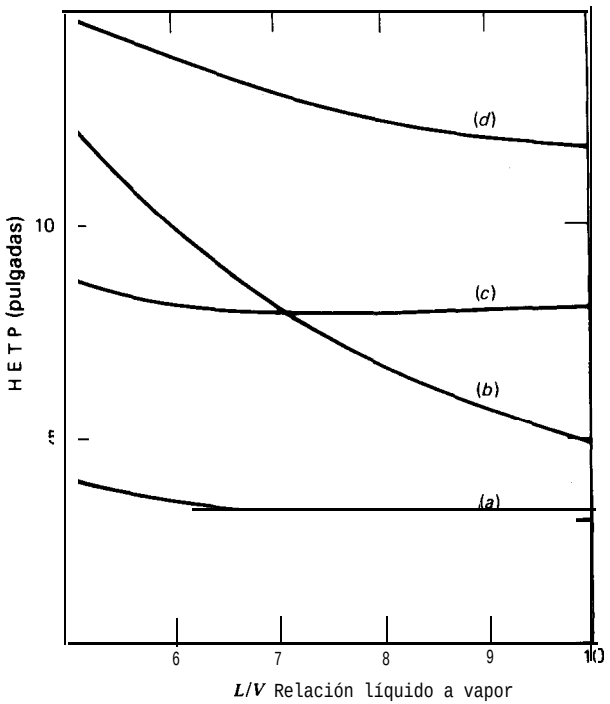


Figura 2.5 **Variación** de la HETP con la relación líquido a vapor. (a), (c) Sistema **metilciclohexano-tolueno.** *(b),* (*d*) Sistema etanol-n-propanol. (a), *(b)* Relleno **multifil** Knitmesh. (c), (*d*) Anillos **Pall** de 1 X 1 pulgadas.

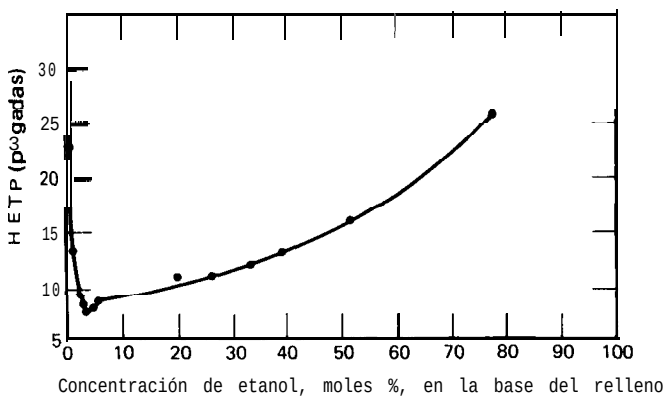


Figura 2.6 Variación de la HETP con la composición para el sistema etanol-agua. [S. R. M. **Ellis** y A. P. Boyes, *Trans. Inst. Chem. Eng., 52, 202* (1974), con autorización].

ferencia de materia $K_G a$ o $K_L a$, que son inversamente proporcionales a la HTU. La eficacia del relleno es inversamente proporcional a la HETP, que puede ser tan baja como 10 cm para relleno de tela metálica de alta eficacia o tan alta como 1 m para anillos de relleno grandes.

Los contactores de platos se evalúan en función de la eficacia del plato, que es inversamente proporcional al acercamiento existente entre la composición de las corrientes que abandonan una etapa con respecto a las composiciones de las mismas si estuviesen en equilibrio. Para obtener el número de etapas para una determinada separación se divide el número de etapas teóricas calculadas por una eficacia media empírica de los platos,

Los valores de la eficacia de los platos y de la HETP son funciones complejas de propiedades físicas medibles: temperatura, presión, composición, densidad, viscosidad, difusividad y tensión superficial; de factores hidrodinámicos medibles: caída de presión y velocidades de flujo del líquido y el vapor; además de otros factores que no se pueden predecir o que no son fácilmente medibles: tendencia a la formación de espuma, turbulencia del líquido y del gas, tamaño de las burbujas y de las gotas, oscilaciones del flujo, emulsificación, tiempo de contacto, formación de niebla o espuma sobre el plato, y otros. Los valores para la eficacia de platos, HETP o HTU, especialmente cuando se utilizan con fines comparativos, se toman en general para un intervalo limitado de concentración y de la relación líquido a vapor. Las líneas que se cruzan en la Fig. 2.5 y el extraño comportamiento del sistema etanol-agua de la Fig. 2.6, ponen de manifiesto la imperiosa necesidad de disponer de datos experimentales para las condiciones de operación previstas.[3]

2.2 Columnas de relleno

El relleno de torres para ser colocado al azar se fabrica en formas tales que se adosan unos a otros dejando pequeños huecos entre ellos. Antes de 1915 se utilizaron como cuerpos de relleno coque o trozos de vidrio o cerámica rotos con formas al azar, por lo cual nunca dos torres se comportaban de la misma forma. Los anillos de Raschig, que se muestran en la Fig. 2.7, fueron desarrollados por Frederick Raschig en 1915 y con ello se introdujo un cierto grado de normalización en esta industria. Los anillos de Raschig, juntamente con las monturas de Berl, fueron los cuerpos de relleno más ampliamente utilizados hasta 1965. Sin embargo, desde 1970 estos materiales fueron en gran parte substituidos por anillos Pall y por monturas de formas más elaboradas tales como Norton's Intalox® Saddle, Koch's Flexisadd-le@, Glitsch's Ballast Saddle®, etc. En la actualidad los rellenos más ampliamente utilizados son: (a) anillos de Pall modificados que tienen unas nervaduras exteriores para darle una mayor resistencia mecánica y numerosas protuberancias en el interior para promover la turbulencia y proporcionar más puntos para el paso de líquido, y (b) monturas con bordes festoneados, orificios o protuberancias. De es-

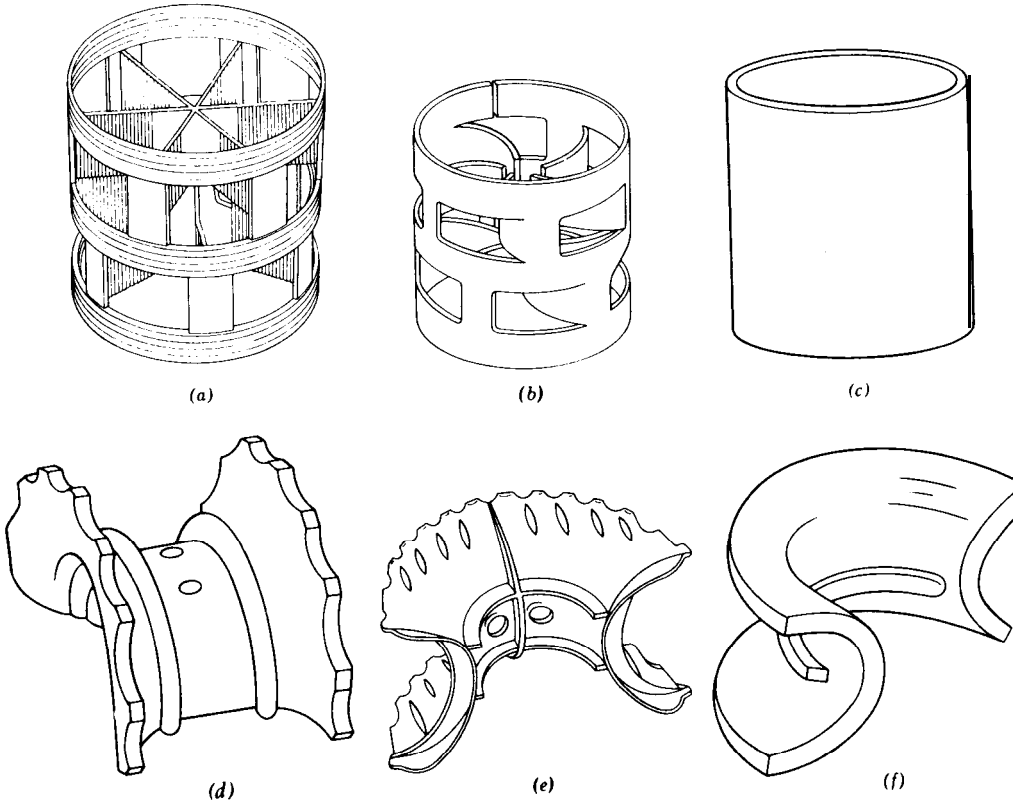


Figura 2.7 Rellenos de torres (*a*) Anillo Pall de plástico@. *(b)* Anillo Pall de metal@. (c) Anillo Raschig. (*d*) Montura Super Intalox®. (e) Montura Intalox® de plástico. (*f*) Montura Intalox®. (Por cortesía de Norton Co.)

tos dos tipos, las monturas son las más ampliamente utilizadas, en parte debido a que se encuentran disponibles en materiales cerámicos mientras que los anillos no. La Fig. 2.7 está tomada del catálogo de Norton Company; otros suministradores tales como Glitsch, Koch e Hydronil tienen productos análogos.

2.3 Dispositivos interiores de torres de relleno

Distribuidor de líquido de alimentación

El relleno, por sí solo, no conduce a una adecuada distribución del líquido de alimentación. Un distribuidor ideal (Norton Company Bulletin TA-80) tendría las siguientes características:

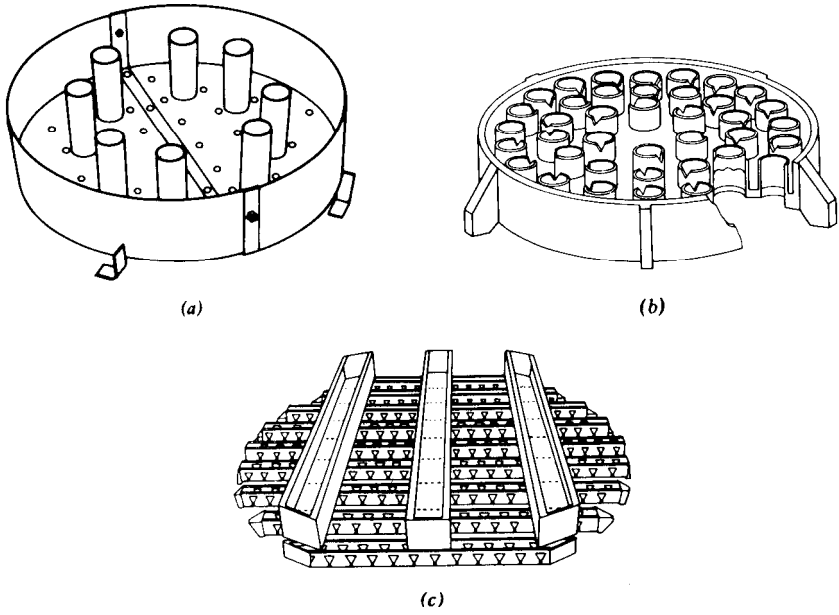


Figura 2.8 Distribuidores de líquido de alimentación. (*a*) Tipo orificio. (b) Tipo vertedero. (c) Tipo vertedero-canal. (Por cortesía de Norton Co.)

1. Distribución uniforme del líquido
2. Resistencia a la oclusión y ensuciamiento
3. Elevada flexibilidad de operación (máximo intervalo entre los caudales máximo y mínimo con los que puede operar)
4. Elevada área libre para el flujo de gas
5. Adaptabilidad a la fabricación con numerosos materiales de construcción
6. Construcción modular para una mayor flexibilidad de instalación,

Los dos distribuidores más ampliamente utilizados son los de orificios y los de tipo vertedero, que se muestran en la Fig. 2.8. En los de tipo vertedero se utilizan tubos verticales con vertederos en forma de V para la bajada del líquido, lo que permite un mayor flujo al aumentar la carga de altura. Los de tipo orificio, donde el líquido desciende a través de los orificios y el gas asciende por los tubos, se usan principalmente para líquidos claros y estrechos intervalos de flujo de líquido. Los distribuidores de tipo vertedero-canal son más caros pero más versátiles. El líquido se distribuye proporcionalmente a través de una o más bandejas de partición y después pasa a los canales con vertederos. Los distribuidores formados por boquillas de pulverización y anillos perforados son también muy utilizados.

Redistribuidores de líquido

Son necesarios por cada 3 ó 6 metros de relleno para recoger el líquido que baja por las paredes, o que ha coalescido en alguna zona de la columna, y redistribuirlo después para establecer un modelo uniforme de irrigación. Los criterios de diseño son similares a los de un distribuidor del líquido de alimentación.

En la Fig. 2.9*a* se muestra un distribuidor tipo Rosette que va soldado a la pared de la columna. La Fig. 2.9*b* representa un redistribuidor que efectúa una recolección total del líquido antes de su redistribución.

Platos de soporte y de inyección del gas

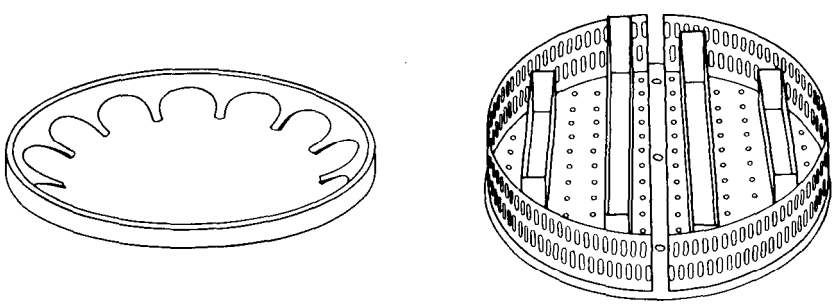
Además de soportar el peso del relleno, los platos de soporte deben de estar diseñados para permitir un flujo relativamente no restringido del líquido y del gas. Con los tipos de platos que se muestran en las Figs. 2.10*a* y 2.106, el líquido desciende a través de las aberturas hacia el fondo y el gas asciende a través de la sección superior.

Platos de sujeción (Limitadores de lecho)

Los platos de sujeción se colocan en la parte superior del relleno para evitar el desplazamiento, la dispersión o la expansión del lecho a causa de elevadas caídas de presión u oleadas de líquido. Se usan principalmente con relleno de cerámica, que puede romper fácilmente, y con relleno de plástico, que puede flotar y salir del lecho. En la Fig. 2. ll se muestran varios tipos. Con frecuencia se utilizan recubrimientos de tela metálica situados sobre el relleno, juntamente con, o además de platos de sujeción para prevenir el arrastre de líquido a la salida del vapor.

Platos de soporte para dispersión líquido-líquido

Este tipo de platos de soporte se utiliza en torres de relleno para extracción líquido-líquido. En la parte inferior de la torre su función es la de actuar como soporte



(*a*) (*b*)

Figura 2.9 Redistribuidores de liquido. (a) Tipo Rosette. (b) Tipo metálico. (Por cortesía de Norton Co.)

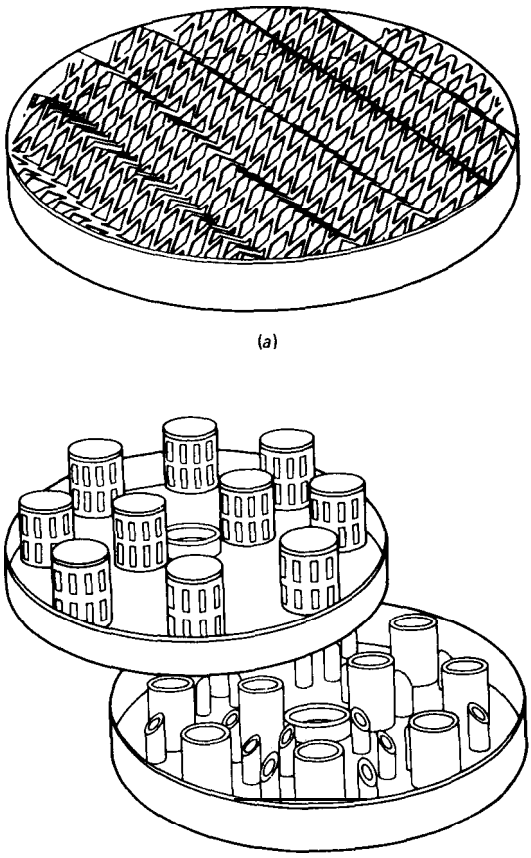


Figura 2.10 Platos de soporte e inyectores de gas. (a) Tipo rejilla. (b) Tipo tubo perforado. (Por cortesía de Hydronyl Ltd.)

y dispersor de la fase ligera. También se colocan cada 2 ó 4 metros de lecho, actuando como soportes y redispersores para la fase ligera, que tiende a coalescer. Cuando se colocan en la parte superior de la torre se pueden utilizar para dispersar la fase pesada o bien hacer continua la fase ligera. En general, la fase dispersa entra a través de los orificios y la pesada pasa a través de secciones disponibles para ascender.

Los rellenos orientados tales como rejillas, mallas y espirales, tienen una importancia comercial mucho menor que el relleno distribuido al azar. Este tipo de rellenos varían desde metales baratos, con orificios estampados, que son algo parecidos a los distribuidores de gases de la Fig. 2.10*b*, hasta muy costosas disposiciones regulares de tela metálica o malla de vidrio, como en la Fig. 2.13. Contrariamente a lo que ocurre con platos o relleno al azar, donde la interfase vapor-lí-

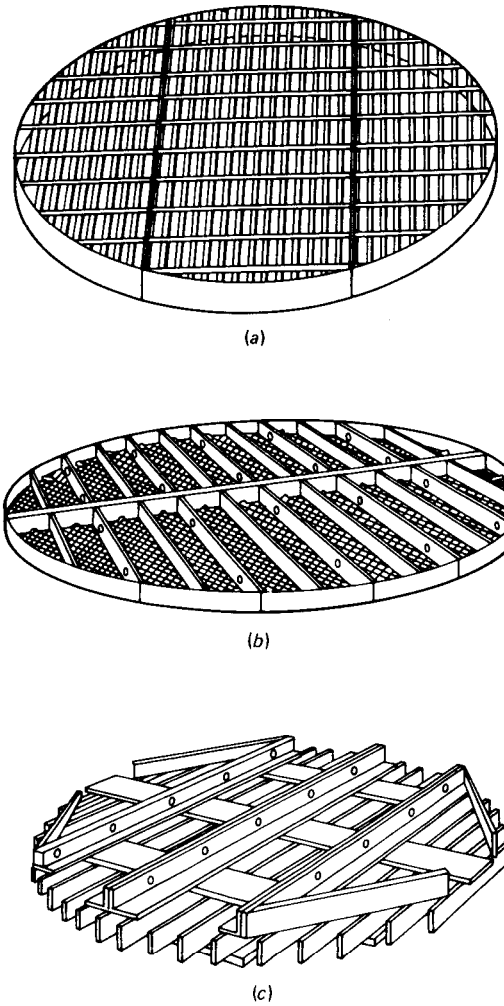


Figura **2.11** Platos de sujeción y retención. (*a*) Plato de retención. (b) Plato de sujeción. (*c*) Plato de **sujeción.** (Por cortesía de Koch **Engineering** Có.) .

quido se crea por combinación de los efectos de penetración de superficie, burbujeo, pulverización y formación de niebla, la interfase en los rellenos como el Koch Sulzer es estacionaria y depende fundamentalmente del mojado de la superficie y la capilaridad. Por tanto, es de esperar que haya buena eficacia aún para bajos flujos de líquido. La bibliografía reciente describe también algunas espirales helicoidales dispuestas verticalmente y que están en contacto entre sí; en ellas el líquido se extiende rápidamente formando hilos sobre cada hélice, mezclándose y redistribuyéndose después en los puntos de contacto de las **hélices.**[5] Poseen valores muy bajos, tanto de la HETP como de la caída de presión.

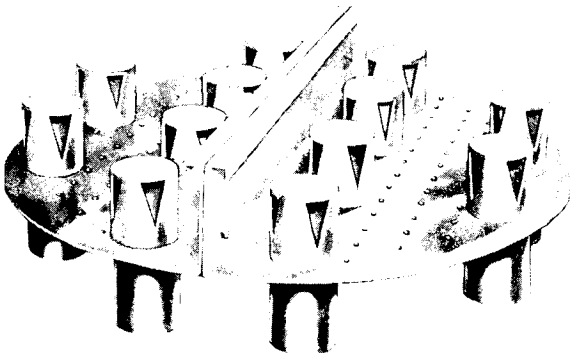


Figura 2.12 Platos de soporte para dispersión líquido-líquido. (Por cortesía de Norton Co.)

Figura 2.13 Relleno Koch Sulzer, de 7 pies de diámetro, instalado en una torre de rectificación a vacio. (Por cortesía de Koch Engineering Co.)

2.4 Caracterización y comparación de rellenos

No existe una normativa universal sobre datos de ensayo con fines comparativos de distintos rellenos. Por ejemplo, Glitsch Company vende un relleno metálico perforado por estampación, con perforaciones irregulares, con un espacio libre del 97%, que se utiliza para la destilación a vacio de crudo petrolífero, y que es un subproducto de sus operaciones de fabricación de platos perforados. Si este relleno se compara con el relleno Koch Sulzer de la Fig. 2.13, utilizando un sistema estándar tal como etanol-propanol, por supuesto que conduciría a resultados muy inferiores

por lo que respecta a la HETP. Sin embargo. la comparación no es significativa, ya que el relleno Sulzer probablemente no podría utilizarse para la destilación a vacío de un crudo muy viscoso. Otro factor de gran importancia es la relación entre los flujos de masa de líquido a gas, que en absorción puede ser muy superior a 4, mientras que en destilación dicha relación es mucho menor. Por tanto, al efectuar comparaciones es preciso tener muy en cuenta el régimen hidrodinámico.

Otras cuestiones que dan lugar a que los datos de ensayo obtenidos con sistemas "modelo", tal como aire-agua, tengan una importancia menos general son: (a) ¿Mojará el líquido al relleno? (b) ¿Hay efectos térmicos o químicos? (c) ¿Se desea generar la turbulencia en la fase gaseosa o en la fase líquida? Es decir, ¿la mayor resistencia a la transferencia de materia reside en la fase gaseosa o en la fase líquida? Solamente después de conocer la naturaleza del servicio que ha de prestar el relleno y la importancia relativa de los factores de transferencia de materia se pueden establecer las evaluaciones significativas de las características de operación de un relleno.

Los datos técnicos disponibles sobre rellenos generalmente corresponden a características físicas (área total, superficie libre, resistencia a la tensión, así como estabilidad térmica y química), características hidrodinámicas (caída de presión y velocidad de flujo posibles), y eficacia (HETP, HTU, y K_Ga o K_La).

Partiendo de las investigaciones iniciales de T. Sherwood, W. Lobo, M. Leva y J. Eckert, se han desarrollado correlaciones modernas para las velocidades de flujo posibles en función de las propiedades de los fluidos y la geometría del relleno. El factor de relleno F, que es una constante determinada experimentalmente, y que está relacionada con el cociente entre el área del relleno y el cubo de la fracción hueca del lecho, se utiliza para predecir la caída de presión y la inundación del lecho en función de las velocidades de flujo y de las propiedades de los fluidos. Al-

Tabla 2.1 Factores F representativos

Tipo de relleno	Material	Tamaño nominal del relleno, In.				
		½	1	1½	2	3
Anillos Raschig	Metal	350	120	80	60	32
	Cerámica	600	150	95	65	37
Monturas (1965)	Plástico		—			
	Cerámica	380	110	65	45	—
Monturas (1975)	Plástico		33	—	21	16
	Cerámica	240	60	—	30	22
Anillos Pall (1965)	Metal	—	48	28	20	
	Plástico		52	32	25	—
Anillos Pall (1975)	Metal	70	45	28	20	16
	Plástico	95	50	40	25	16

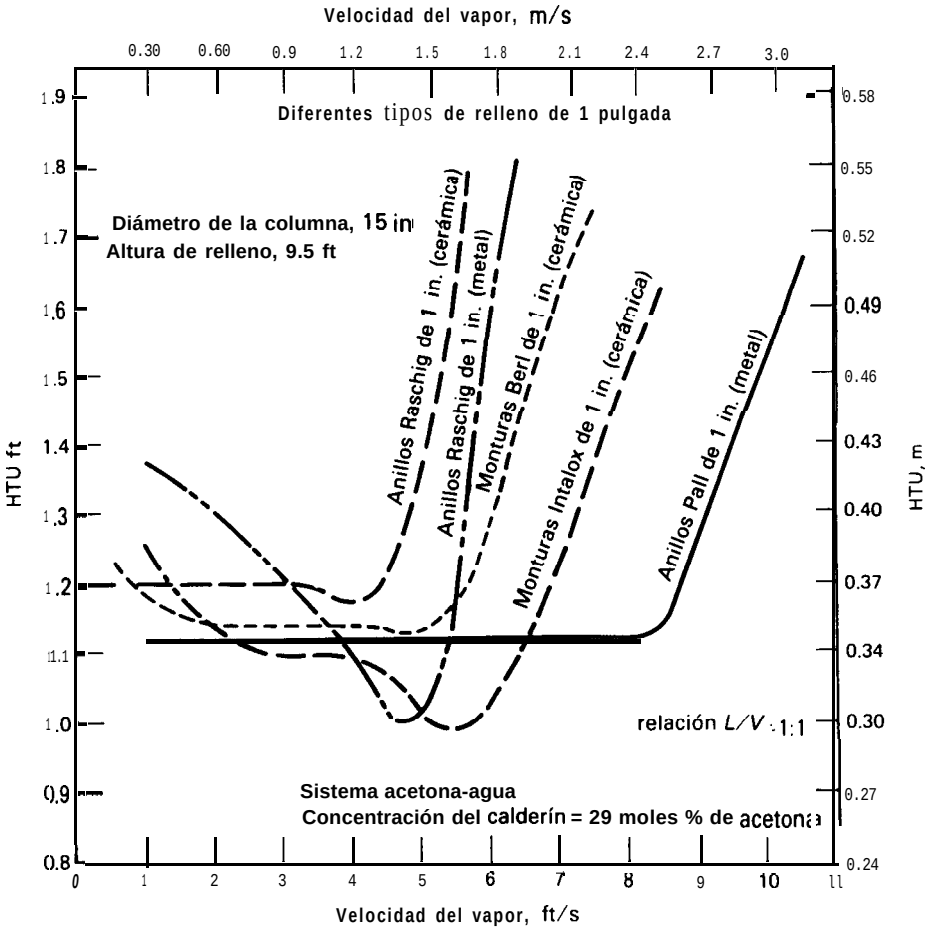


Figura 2.14 **Variación de la HTU para distintos rellenos [J. S. Eckert, *Chem. Eng. Progr., 59* (5), *78* (1963)].**

ternativamente, se pueden calcular las velocidades de flujo permitidas a partir de las caídas de presión que se provoquen. Observando los valores representativos de F de la Tabla 2.1 se llega a la conclusión de que F aumenta con la caída de presión AP para una velocidad de flujo dada y que la capacidad de la columna es inversamente proporcional a $\sqrt{F}$. También se observa un notable aumento de la eficacia entre 1965 y 1975 y que en la actualidad hay más tamaños y materiales de construcción. Los anillos de alta eficacia solamente se construyen en metal o plástico, mientras que las monturas sólo son de plástico o cerámica.

En la Fig. 2.14 se presenta una comparación aproximada realizada por Eckert en 1963 sobre la eficacia de distintos rellenos para una columna y un sistema particulares.[6] La superioridad de los anillos Pall y las monturas Intalox sobre los anillos Raschig y las monturas Berl, más antiguos, resulta evidente.

2.5 Columnas de platos para contacto vapor-líquido

Hasta 1950 los platos con caperuzas de barboteo eran los únicos diseños habituales de platos para el contacto vapor-líquido. A partir de los primeros años después de 1950 comenzaron a surgir numerosos competidores, incluyendo platos perforados, Ripple®, Turbogrid®, Kittle®, Venturi®, Uniflux®, Montz®, Benturi®, así como numerosos platos de válvula. De todos ellos solamente los platos perforados alcanzaron una inmediata popularidad y se adueñaron de una gran parte del mercado. Sin embargo, la introducción de mejoras en el diseño de platos de válvula, sobre todo en la caída de presión, coste y seguridad de operación de las válvulas, han ido aumentando su uso hasta que en la actualidad dominan el mercado. No se puede decir, sin embargo, que los platos perforados y, especialmente, los platos de caperuzas de barboteo, estén abandonados. Recientemente se han construido grandes plantas de ácido nítrico y glicol que utilizan columnas de platos de barboteo, y también existen otras aplicaciones en las que tanto el goteo de un plato a otro como los tiempos de residencia del líquido son críticos, de forma que son preferibles las caperuzas de barboteo. Los platos perforados se seguirán utilizando porque son baratos, fáciles de fabricar y se comportan bien para muchas aplicaciones.

Platos de válvula

En la Fig. 2.15 se representan válvulas típicas utilizadas en los platos Koch tipo K-8, A y T, así como en los Glitsch A-l y V-l. De acuerdo con Koch Engineering Company Inc., las válvulas de tipo T proporcionan el mejor cierre de líquido, la válvula tipo A es más económica y la K-8 es la que origina menor caída de presión debido a que utiliza un orificio de venturi para disminuir las pérdidas por fricción a la entrada y a la salida. Las dos válvulas Glitsch Ballast están montadas sobre cubiertas, fluyendo el vapor hacia el interior de la válvula a través de orificios planos o extrudidos. Cada unidad A-l consta de un orificio o puerta para el vapor, un asiento de orificio, placa de tapadera, placa de lastre y limitador de recorrido. La unidad V-l, cuando se cierra, asienta sobre tres lengüetas y la pestaña situada debajo del borde de la ranura tiene una forma tal que da lugar a una vena contracta para la posición en la que el vapor penetra en el líquido. Esto aumenta la turbulencia y el área interfacial vapor-líquido. La placa adicional de la válvula A-l resulta útil cuando no debe haber goteo de líquido aún cuando el flujo esté interrumpido. La relación de flujos en las unidades V-l puede alcanzar un valor tan alto como nueve.

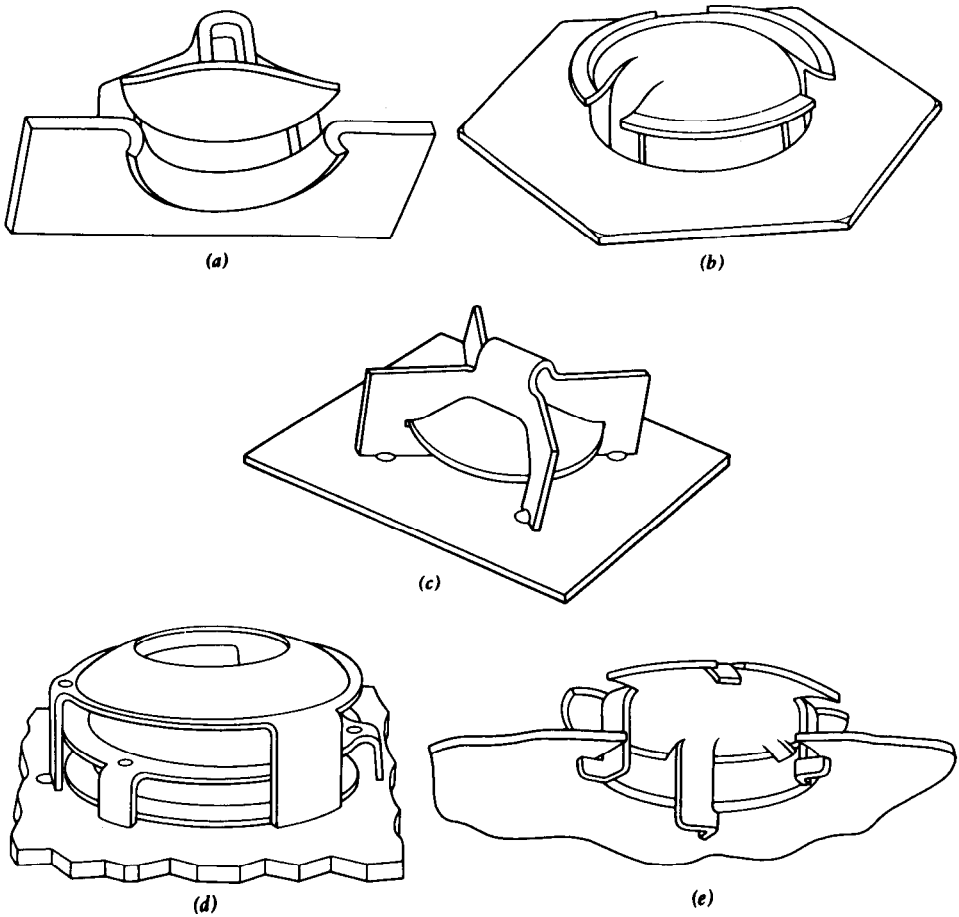


Figura 2.15 Válvulas representativas. (*a*) Koch tipo K-l. (*b*) Koch tipo A. (c) Koch tipo T. (*d*) Glitsch tipo A-l. (e) Glitsch tipo V-l. (Por cortesía de Koch Engineering Co., Inc., y Glitsch, Inc.)

En la Fig. 2.16 se muestra un plato de balastra de paso sencillo. Los platos más grandes tienen divisores de flujo o disposiciones en cascada con el fin de reducir los efectos negativos de los gradientes hidráulicos. La Fig. 2-17 muestra alguno de los posibles esquemas. El diseño recomendado para platos de balastra consiste en mantener las velocidades del líquido entre 0,02 y 0,05 m^3/segundo por metro de anchura de flujo (el área activa del plato dividida por la longitud del camino de flujo), aumentando convenientemente el número de pasos.

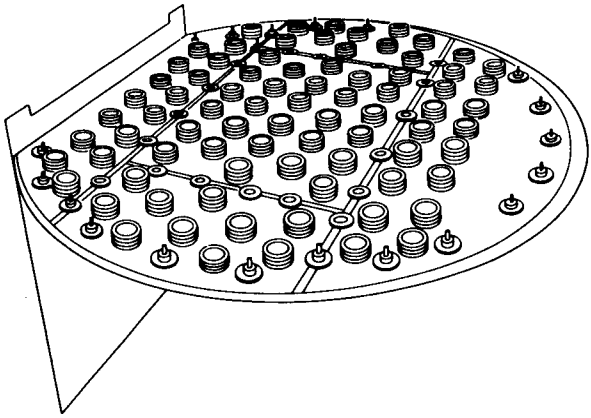


Figura 2.16 Plato de balastra Glitsch con A-l. (Por cortesía de F. L. Glitsch and Sons.)

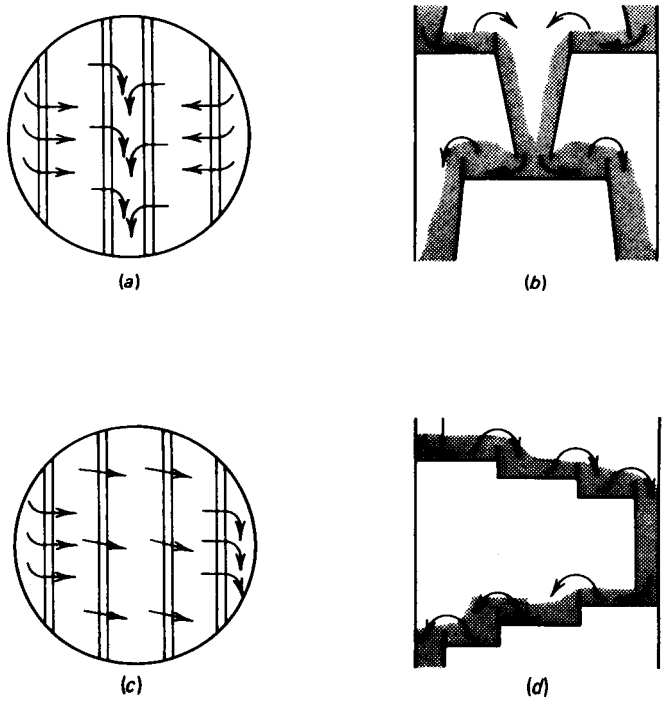


Figura 2.17 Platos de dos pasos con divisores de flujo y de cascada. (*a*) Divisores de flujo (vista superior). (6) Divisores de flujo (vista inferior). (c) Cascada con flujo cruzado (vista superior). (*d*) Cascada con flujo cruzado (vista inferior).

Platos perforados

Con mucho, los platos perforados más ampliamente utilizados tienen placas con perforaciones, circulando el líquido con flujo cruzado a través del plato. Sin embargo, también se utilizan platos de "lluvia" con flujo en contracorriente y sin tubos de descenso, en los que el líquido y el vapor fluyen a través de los mismos orificios. Una versión, el plato **Turbogrid®** de la Shell Development Company, es una rejilla plana de ranuras paralelas; otra versión, el plato **Ripple®**, es un plato ondulado con pequeñas perforaciones. Existen también diseños híbridos de platos perforados y de válvulas, combinando las ventajas de la baja caída de presión y bajo coste de los platos perforados con el amplio intervalo de operación de los platos de válvula.

Tanto en los platos perforados como en los de válvula el contacto se produce entre el vapor que asciende a través de los orificios y la masa de líquido que se mueve a través del plato. En la Fig. 2.18 se observa que el líquido baja por el tubo de descenso alcanzando el plato en el punto A. Aunque no se representa el vertedero de entrada, éste se utiliza frecuentemente para evitar el flujo ascendente de vapor a través del tubo de bajada del líquido. En el intervalo comprendido entre A y B se representa líquido claro de altura h_{li}, debido a que habitualmente no hay orificios en esta parte del plato.

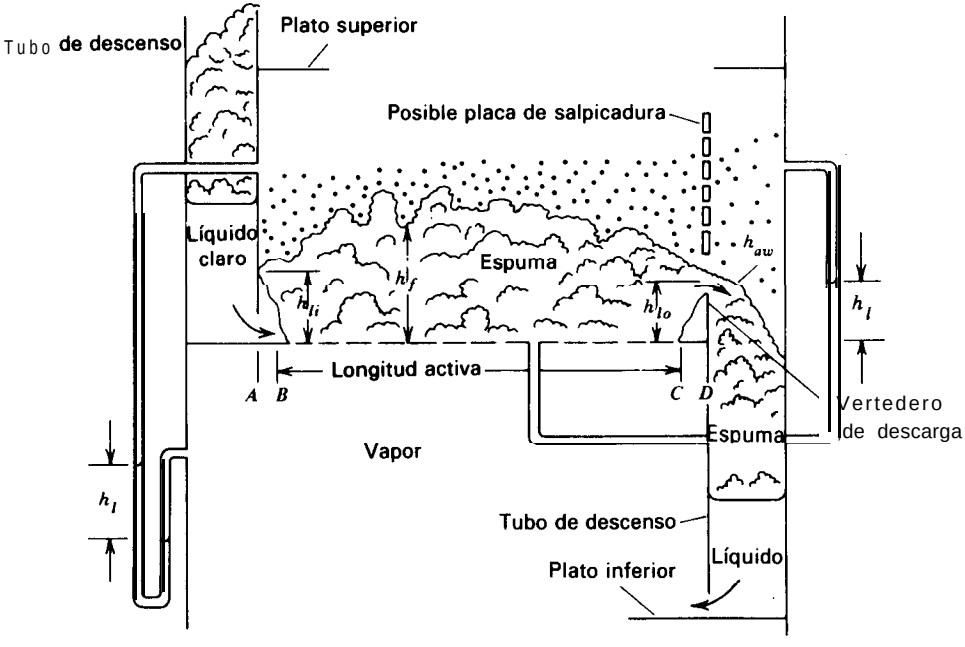


Figura 2.18 **Plato perforado. (Adaptado de B. Smith, *Design of Equilibrium Stage Processes*, McGraw-Hill Book Co., New York © 1963, 542.)**

Desde ***B*** hasta C es la llamada parte activa, con una elevada aireación y una altura de espuma h_f. La altura de líquido h_l en el manómetro de la derecha puede considerarse como la carga de líquido claro sedimentado de densidad pi. La espuma comienza a colapsar en C, ya que no hay perforaciones desde C hasta ***D.*** La altura de líquido a la salida es h_{io} y el gradiente hidráulico (que en este caso es prácticamente cero) es $(h_{li} - h_{io})$.

El diseño de platos perforados tiene muchos aspectos en común con el de platos de válvula, siendo la principal diferencia la substitución de los orificios por válvulas como puertas de entrada del gas. Los diámetros de los orificios están generalmente comprendidos entre 0,3 y 1,3 cm, siendo preferidos los orificios más grandes cuando existe la posibilidad de ensuciamiento. Una gran área de orificios contribuye al goteo, mientras que una área de orificios baja aumenta la estabilidad del plato pero incrementa también la posibilidad de arrastre e inundación, así como la caída de presión. Con frecuencia el tamaño de los orificios y su espaciado son diferentes en las distintas secciones de la columna con el fin de acomodarse a las variaciones de flujo. Otra práctica frecuente es dejar sin construir algunos orificios con el fin de flexibilizar el posible aumento futuro de la carga de vapor.

Platos de caperuzas de barboteo

Las caperuzas de barboteo tienen una antigua y noble historia que se remonta hacia 1800. Tal como era de esperar, y se muestra en la Fig. 2.19, hay una gran variedad de formas y tamaños. Una caperuza de barboteo consta de un tubo ascendente sujeto al plato mediante pernios, soldadura, etc., y una caperuza sujeta al tubo ascendente o al plato. Aunque la mayor parte de las caperuzas tienen ranuras (de 0,30 a 0,95 cm de ancho y 1,3 a 3,81 cm de longitud), algunas, como la segunda

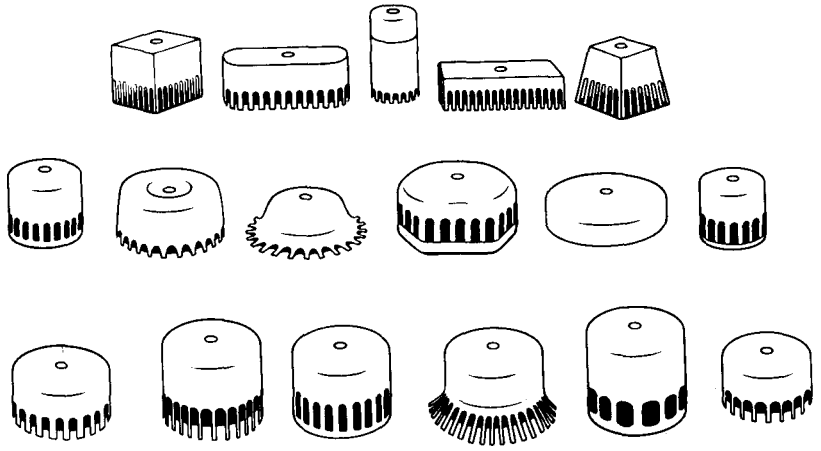


Figura 2.19 Algunas caperuzas de barboteo típicas. (Por cortesía de F. W. Glitsch and Sons.)

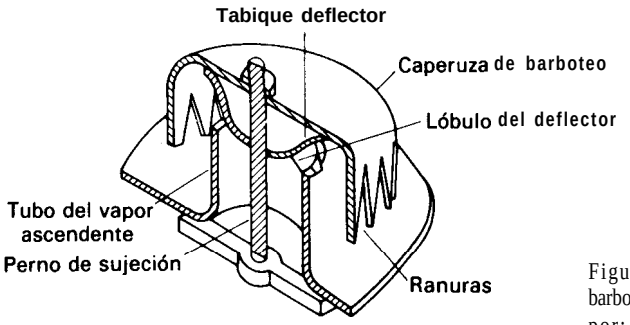


Figura 2.20 Diseño de caperuzas de barboteo para flujo aerodinámico del vapor: [Adaptada de *Chem. Eng.*, p. 238 (January, 1955).]

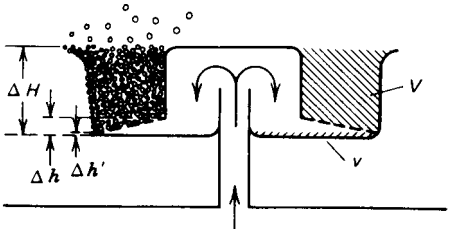


Figura 2.21 Campana con perforaciones laterales. [Adaptada de F. A. Zenz, *Petrol. Refiner.*, p. 103 (June, 1950).]

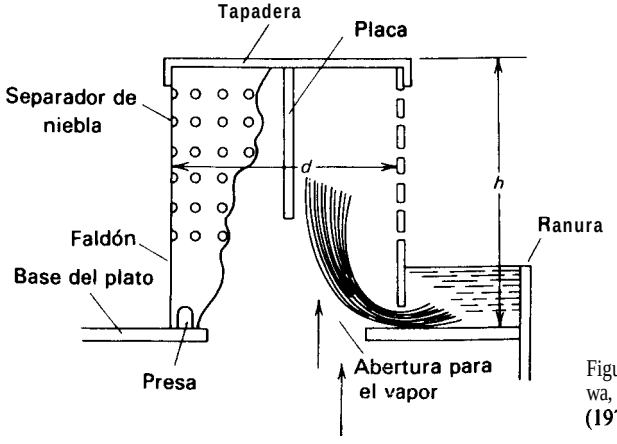


Figura 2.22 Campana VST. [S. Tanigawa, *Chem. Economy Eng. Rev.*, 5 (2), 22 (1973), con autorización.]

por la derecha de la segunda fila en la Fig. 2.19, no las tienen, saliendo el vapor de la caperuza por debajo del reborde inferior que está a una distancia inferior a 3,81 cm del plato. El tamaño de las caperuzas comerciales está comprendido entre 2,54 y 15 cm de diámetro. Generalmente están dispuestas sobre el plato en los vértices de triángulos equiláteros formando filas orientadas en dirección perpendicular al flujo.

Se han propuesto muchos diseños modificados, que generalmente se basan en algún principio hidrodinámico. La Fig. 2.20 muestra una caperuza a la que se le ha incorporado un dispositivo para producir flujo aerodinámico del vapor. Otro tipo experimental, que se muestra en la Fig. 2.21, está provisto de aletas para una mejor dispersión del vapor. También se han propuesto caperuzas con perforaciones laterales, siendo una de las más recientes la caperuza VST desarrollada por la Mitsui Shipbuilding and Engineering Company Ltd.' En la Fig. 2.22 se muestra el fundamento. El líquido entra por la base de la caperuza a través de una ranura, es arrastrado por el gas ascendente y sale por los orificios de la caperuza. Parecen algo extravagantes algunas de las características que se mencionan para esta caperuza, que es similar a la "caperuza de sifón" desarrollada por L. Cantiveri y examinada por el Stevens Institute of Technology en 1956.

Las únicas ventajas de los platos de caperuzas de barboteo son: (1) si están adecuadamente unidos a la torre, no permiten el goteo, y (2) hay una gran abundancia de material publicado y de experiencia de los usuarios. Las desventajas son más aparentes:

1. Los cambios de dirección del flujo y la multiplicidad de expansiones y compresiones dan lugar a elevadas caídas de presión.
2. Las eficacias de etapa son de un 10 a un 20% inferiores que en platos perforados o de válvula.
3. Comparando plato a plato, son 25 a 50% más caros que los platos perforados y 10 a 30% más caros que los platos de válvula.

Los procedimientos de diseño para el dimensionado de columnas, que se consideran con detalle en el Capítulo 13, comienzan generalmente con una estimación del diámetro de la torre y del espaciado entre los platos. Para este diámetro se comparan después la capacidad, la caída de presión y el intervalo de operación de acuerdo con las especificaciones del proceso. Se determinan después el diámetro, las dimensiones del tubo de descenso del líquido, el espaciado entre las caperuzas o entre las perforaciones, con el fin de cumplir las especificaciones y obtener un diseño de mínimo coste, o bien un diseño optimizado para capacidad, eficacia o coste de operación.

De capital importancia para los constructores es su propio manual de diseño, que contiene fórmulas y gráficos para el cálculo de parámetros de columnas, tales como inundación, capacidad, velocidad del líquido, capacidad de vapor, diámetro

de los platos, caída de presión, anchura del camino de flujo, disposición del plato, así como tamaño de las caperuzas, válvulas o perforaciones. También son importantes otros accesorios interiores de las columnas, tales como:

Placas anti-salto. Se utilizan a veces con los divisores de flujo que se muestran en la Fig. 2.17 para evitar salpicaduras del líquido sobre los tubos descendentes al pasar a una sección adyacente del mismo plato.

Placas con hileras de púas. Se colocan en la parte superior de los conductos de descenso o de los vertederos para romper la espuma y evitar su arrastre.

Vertederos de entrada. Se utilizan para asegurar el cierre de líquido en los conductos de descenso cuando se opera con elevados flujos de vapor o bajos flujos de líquido, tal como se muestra en la Fig. 2.23*a*.

Colectores y cierres de entrada y salida. Se utilizan para asegurar el cierre de líquido bajo todas las condiciones, tal como se muestra en la Fig. 2.23*b* y 2.23*c*.

Paneles de salpicadura. Se utilizan para prevenir salpicaduras y promover la uniformidad de flujo, tal como se muestra en la Fig. 2.23*d*.

Plastrones de separación. Se colocan a veces en columnas grandes entre las etapas, así como en la parte superior de las columnas, para promover la separación del líquido y el vapor.

Agujero de hombre. El diámetro del agujero es un factor importante en el diseño de los platos, ya que afecta al número de piezas que se han de instalar y al diseño del plato.

Cerchas, anillos, soportes. En torres de gran diámetro los platos se soportan sobre viguetas acanaladas. El método a utilizar para sujetar los platos a la carcasa requiere experiencia y una cuidadosa planificación. Los platos deben de estar nivelados para asegurar una distribución uniforme del flujo.

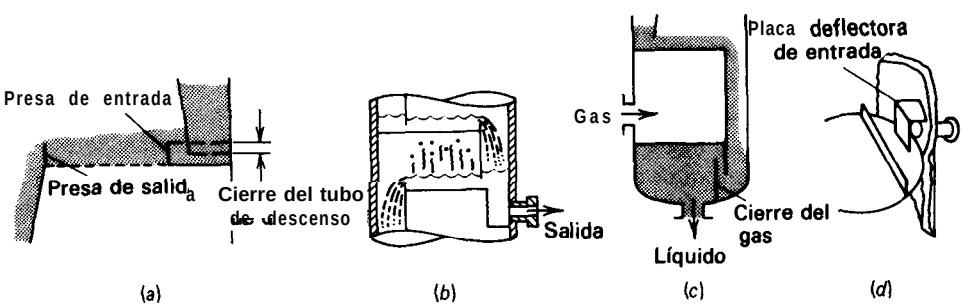


Figura 2.23 Dispositivos internos de columnas. (*a*) Vertedero de entrada. (*b*) Colector de salida. (*c*) Cierre de gas. (*d*) Paneles de salpicadura. [F. A. Zenz, *Chem. Eng.*, 79 (25). 120 (1972). con autorización.]

2.6 Columnas de relleno frente a columnas de platos

La diferencia de costes entre las columnas de platos y de relleno no es demasiado grande, aunque el relleno es más caro que los platos. Por otra parte, la diferencia de altura de la columna no es generalmente significativa si las velocidades de flujo son tales que las eficacias están próximas a su valor máximo. La Tabla 2.2 muestra que los anillos Pall de 2 pulgadas son equivalentes a los platos de válvula con un espaciado de 24 pulgadas. Como regla aproximada, los platos se utilizan siempre en columnas de gran diámetro y torres con más de 20 ó 30 etapas. La eficacia de torres de relleno disminuye con el diámetro, mientras que en las torres de platos ocurre lo contrario. Las columnas de relleno encuentran la mayor aplicación en absorción de gases, donde es frecuente la presencia de reacciones químicas corrosivas, así como también en el laboratorio, plantas piloto y operación de alto vacío. Otras directrices son:

Condiciones que favorecen a las columnas de relleno.

Columnas de pequeño diámetro (menos de 0,6 m)
Medios corrosivos
Destilaciones críticas a vacío, donde son imprescindibles bajas caídas de presión
Bajas retenciones de líquido (si el material es térmicamente inestable)
Líquidos que forman espuma (debido a que en columnas de relleno la agitación es menor)

Tabla 2.2 Comparación entre platos y anillos

Anillo Pall	Plato de válvula equivalente
Tamaño, pulg.	Espaciado, pulg.
1	18
2	24

Condiciones que favorecen a las columnas de platos.

Cargas variables de líquido y/o vapor
Necesidad de utilizar serpentines de refrigeración en la columna
Presiones superiores a la atmosférica
Bajas velocidades de líquido
Gran número de etapas y/o diámetro
Elevados tiempos de residencia del líquido
Posible ensuciamiento (las columnas de platos son más fáciles de limpiar)
Esfuerzos térmicos o mecánicos (que pueden provocar rotura del relleno)

2.7 Moderna tecnología de platos. Estudio de un caso

En muchos aspectos, el caso histórico presentado por D. W. Jones y J. B. Jones, de DuPont Company, es típico.' Su estudio fue realizado con una pareja de columnas utilizadas en Dana, Indiana y Savannah River, Georgia, para un proceso de agua pesada utilizando intercambio dual de temperatura del deuterio entre agua y sulfuro de hidrógeno a elevadas presiones.

Construidas a comienzos de la década de 1950, las columnas estaban originalmente equipadas con platos de caperuzas de barboteo. Los platos corroídos en Dana fueron substituidos, a partir de 1957, por platos perforados, que mostraron tener una menor caída de presión, ser más eficaces y más baratos. En Dana, la capacidad de bombeo del líquido limitaba el factor F (velocidad del vapor multiplicada por la raíz cuadrada de la densidad del vapor), basado en la superficie de burbujeo del plato, a 1,6 con platos perforado, frente a 1,43 con platos de barboteo. Posteriores ensayos realizados en Savannah River con una columna de 1,98 m de diámetro mostraron que los platos perforados se inundaban para factores de F de 1,88. Sin embargo, para una elevada turbidez del agua, la formación de espuma reducía las velocidades de vapor permisibles a factores F de 1,25 (que podían aumentar algo utilizando antiespumantes).

En 1972 los setenta platos de barboteo de 3,35 m de diámetro de la columna de Savannah se habían corroído y, con el fin de substituirlos se realizaron ensayos con unos platos perforados propiedad de la empresa que habían sido diseñados por la Division Linde de Union Carbide, así como con otros platos diseñados por Glitsch, Inc. Estos platos, denominados A, B y C, tenían todos ellos orificios de 0,64 cm y aproximadamente un 11% de superficie de orificios. Los platos de tipo A tenían una forma patentada no habitual, incluyendo ranuras direccionales para el vapor, que se muestran en la Fig. 2.24, y que se asegura que ayudan a reducir los gradientes hidáulicos aumentando la transferencia de materia.

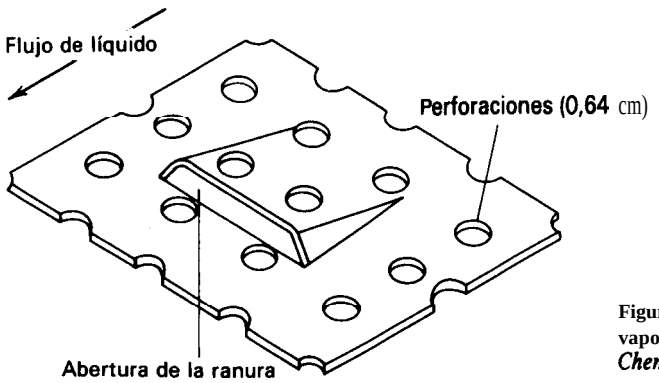


Figura 2.24 Ranura direccional del vapor. [D. W. Jones y J. B. Jones, *Chem. Eng.* Progr., 71 (6), 66 (1975), con autorización.]

Los ensayos realizados con los tres tipos de platos mostraron caídas de presión muy comparables y puntos de goteo para un factor Fde 1 ,O. En la Fig. 2.25 se muestra una curva típica. El AP para un factor ***F*** de operación optimo comprendido entre 1,7 y 1,8 es un 30% mayor para los platos de barboteo. Sin embargo, pequeñas variaciones en la calidad del agua de alimentación o en la concentración de antiespumante conducían antes a la formación de espuma dando lugar a la inundación de los platos de barboteo para un factor Ftan bajo como 1,55. La inundación no ocurría con los platos tipos A o C para un factor ***F*** de 1,8 aunque no se adicionase agente antiespumante. Los platos tipo B no se inundaban por la falta de antiespumante, pero en cambio sí lo hacían para una mala calidad del agua (un ejemplo típico del factor "arte"). Para todos los tipos de platos las eficacias eran del mismo orden.

En muchos aspectos, la experiencia de DuPont es grande, pero en otros no. El agua pesada no es producto químico comercial ordinario y no está sometido a las fluctuaciones locales del mercado. A mediados de la década de 1970 la combinación de una recesión, disminución de materias primas y un incremento de tres a cuatro veces de los costes de la energía, juntamente con la tendencia de la industria de proceso hacia el empleo de grandes plantas, obligó a la industria a adoptar nuevas estrategias en destilación. La operación de columnas de fraccionamiento con elevadas relaciones de reflujo y gran consumo de calor resultan antieconómicas y

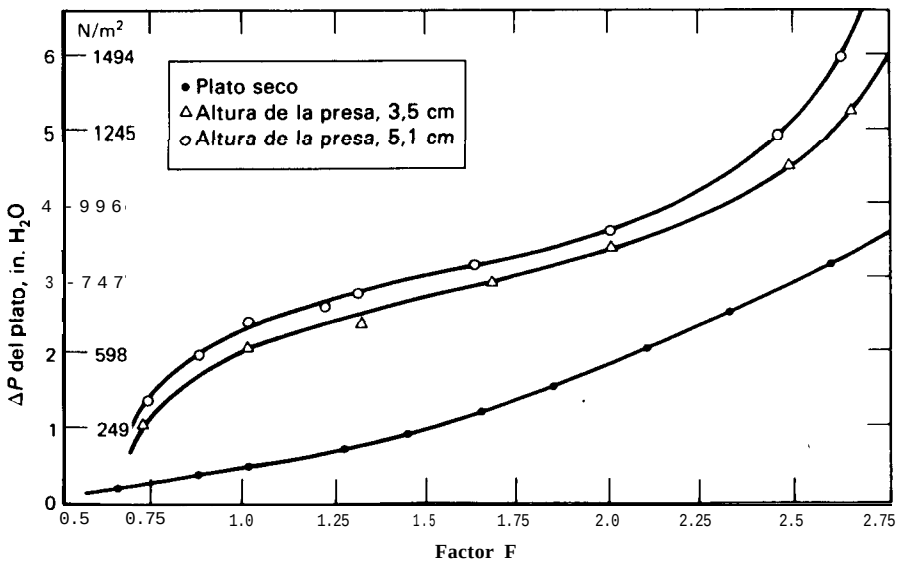


Figura 2.25 **Caída de presión en el plato perforado tipo C. [D. W. Jones y J. B. Jones, *Chem. Eng. Progr.*, 71 (6), 66 (1975), con autorización.]**

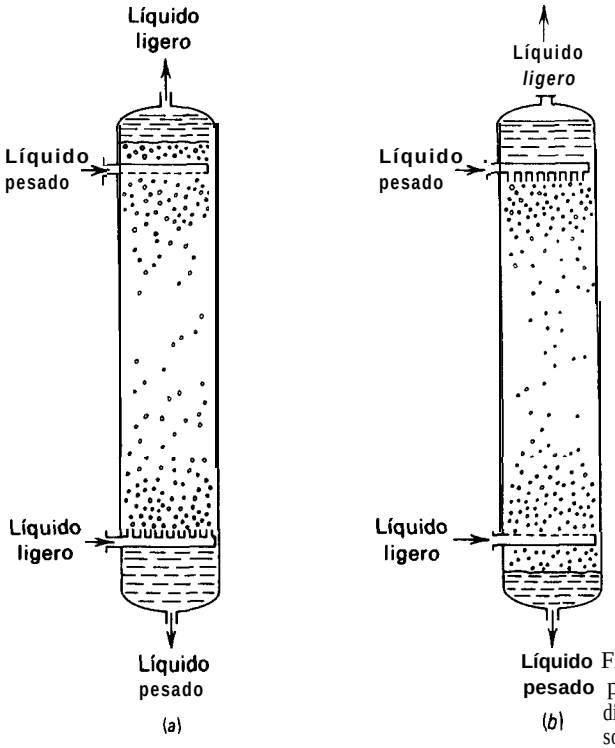


Figura 2.26 Torre de pulverización para extracción. (*a*) Líquido ligero disperso. (b) Líquido pesado disperso.

es preciso encontrar vías para operar las plantas con una capacidad muy inferior a la de diseño. Este último factor aceleró la tendencia hacia el empleo de platos de válvula, que pueden operar con intervalos de flujos de vapor y líquido mayores que los platos perforados. La disminución de la relación de reflujo para disminuir el consumo de calor en una columna ya existente solamente se puede conseguir aumentando el número de etapas. Para introducir más etapas en una columna ya existente, algunas compañías han substituido las etapas por relleno de elevada eficacia, a costa, por supuesto, de un gasto adicional.

A medida que el arte se acerca más a la ciencia, los diseñadores se sienten más seguros y realizan más innovaciones. Así, ahora estamos viendo aplicaciones en las que interviene una especie de mezcla de equipo, tales como platos que tienen válvulas y perforaciones, y columnas en las que alternan secciones con cuerpos de relleno y rejillas, o bien tela metálica y platos. Estos dispositivos con mezcla de equipo resultan particularmente útiles en la situación no infrecuente donde las cargas de vapor y líquido varían considerablemente a lo largo del aparato.

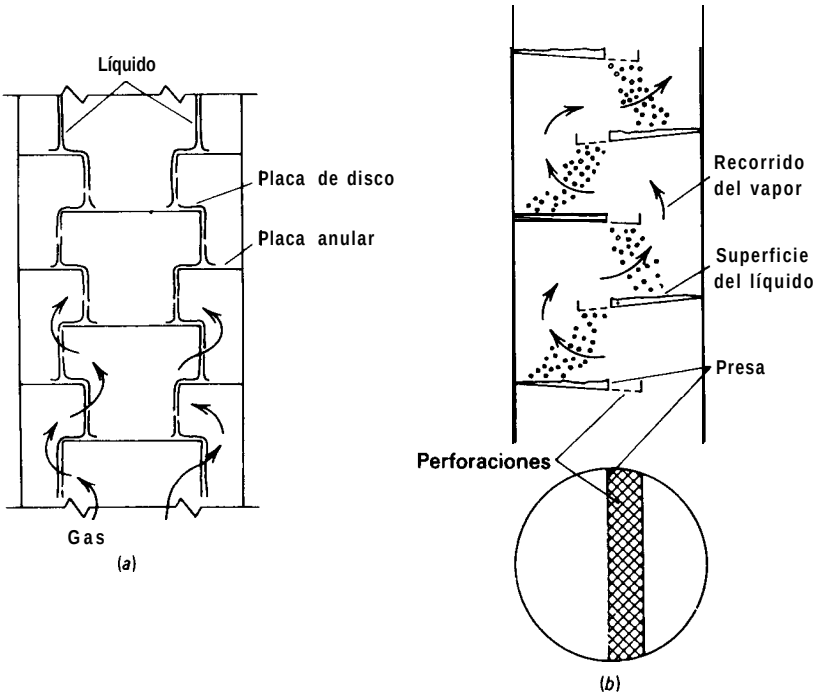


Figura 2.27 **Columnas de placas. (a) Columna de placas y discos. *(b)* Columna de platos de lluvia.**

2.8 Contactores líquido-vapor menos comúnmente utilizados

Columnas de pulverización

En **las aplicaciones de la** absorcion de gases, tales como la absorción de SiF_4 con agua, el disolvente, tiene tan gran afinidad por el gas que se necesitan muy pocas etapas. En este caso, se puede hacer burbujear el gas a través de un líquido agitado o bien utilizar una columna de pulverización. La columna de absorción con pulverización más sencilla consiste simplemente en una cámara vacía dentro de la cual el líquido desciende en forma de lluvia y el gas asciende entrando por la parte inferior. En dispositivos más sofisticados pueden dispersarse ambas fases por medio de dispositivos relativamente complicados tales como boquillas de atomización, atomizadores de venturi o chorros. Sin embargo, esta dispersión implica elevados costes de bombeo.

Las unidades de pulverización tienen la ventaja de una baja caída de la presión del gas, no se forman tapones de sólidos ni se inundan. También se pueden utilizar para operaciones de extracción, tal como se muestra en la Fig. 2.26.

Tabla 2.3 Desarrollos en extracción con disolventes para la industria del petróleo y productos petroleoquímicos[a]

Sistemas con un solo disolvente[b]			Sistemas con disolventes mezclados[d]		
Disolvente	Alimentación	Principales productos	Disolvente	Alimentación	Principales productos
Dimetilformamida (DMF)	Producto del ciclo catalítico (temperatura de ebullición de 204 a 316° C)	Corriente de alquilnaftenos rica en aromáticos	Fenol y alcohol etílico	Residuos de petróleo	Aceites lubricantes
Dimetilformamida	Hidrocarburos C_4	Butadieno	Diglicolamina y NMP, monoetanolamina y NMP, glicerina y NMP	Mezcla de hidrocarburos	Aromáticos C_6-C_8
β-Metoxipropionitrilo (β-MPON)	Hidrocarburos C_4	Butadieno	Furfural, alcohol furfurílico, agua	Aceite de ciclo	Aromáticos pesados
Dimetilformamida (dietilformamida)	Aductos de urea (2,6% de impurezas aromáticas)	Parafinas (temperat. de ebullición de 240 a 360°	Furfural y C_6-C_{10} monocetonas	Alimentación de aceite lubricante	Aceite lubricante
Nitrometano	Nafta catalítica	Combustible Diesel y aromáticos (94% de pureza)	Furfural y alcoholes	Alimentación de aceite lubricante	Aceite lubricante
Dióxido de azufre	Productos de destilación directa	Querosenos de combustión	*N*-Alquil pirrolidina, urea (0 tiourea), agua	Mezcla de hidrocarburos	Aromáticos
Furfural	Gasóleos de proceso	Alimentación de negro de humo y de craqueo	Disoluciones de sales hidrotrópicas (*p.* e., aril sulfonatos de sodio)	Mezcla de hidrocarburos	Parafinas y aromáticos
	Gasóleo del ciclo FC	Aromáticos dinucleados	*E*-Caprolactama y agua, alquil carbamatos y agua	Mezcla de hidrocarburos	Parafinas y aromáticos C_6-C_7
	Destilados de coquería	Alimentación de negro de humo	Carbamato, tiocarbamato, ésteres y agua	Nafta craqueada con vapor	Aromáticos C_6-C_7
	Destilados de vacío	mezclas de aceites lubricantes aromáticos policíclicos			
Fenol	Destilados	Mezclas de aceites lubricantes			
	Destilados de vacío	Aromáticos policíclicos			
Sulfolano	Naftas catalíticas	Aromáticos C_6-C_8			
	Destilados ligeros	Disolventes especiales			

Dimetilsulfóxido	Naftas	Aromáticos
Amoniaco	Naftas desaromatizadas, naftas de proceso, destilados pesados	Aromáticos y parafinas C_6-C_8
Carbamato de metilo (Carmex)	Naftas de proceso hidrogenadas	Aromáticos C_6-C_8
Fosfolanos substituidos	Mezclas de hidrocarburos	Aromáticos
N-Hidroxietil propilendiamina	Mezclas de hidrocarburos	Aromáticos
Glicoles dipropilen dietilen trietilen tetraetilen	Nafta pesada, reformado catalítico, aductos de urea, gasolina craqueada	Aromáticos y parafinas C_6-C_8
Mezcla de xilenos[a]	Ácido carboxilico,	p.e., ácido 5 tert-butil isoftálico
N-metil-2-pirrolidona (NMP)	Aceites lubricantes	Aromáticos de elevada pureza (C_6, C_7, C_8)
	Corrientes C_4	Butadieno
W-Metoxi-alquil-pirrolidina	—	Aromáticos
Hidrocarburos fluorados y alcanqles	Mezclas de hidrocarburos de ensayo	—
Fluoruro de hidrógeno	Breas de petróleo	Naftaleno
1,3-Dicianobutano (metil glutaronitrilo)	Nafta	Aromáticos, insaturados

Fluoruro de hidrógeno y triofluoruro de boro	*Mezcla* de xilenos C_6-C_9	*p* y o-xileno, m-xileno (extracto)
	Sistema disolvente dual	
Dimetilformamida (o amida) + *glicerina* (compuesto hidroxi) para reextracción del extracto	Aceite de hidrocarburos	Aceite parafínico y aromático

Nota:

a Los disolventes utilizados comercialmente se escriben en bastardilla

b Esta definición no excluye el uso de proporciones minoritarias de agua como "antidisolvente"

c Extracción disociativa

d Se excluyen los disolventes de desplazamiento

Torres de placas y platos de lluvia

Las columnas de placas y las de platos de lluvia, que se muestran en la Fig. 2.27, se caracterizan por una relativamente baja dispersión del líquido y muy bajas caídas de presión. La principal aplicación de este tipo de régimen de flujo es en torres de enfriamiento, donde el agua fluye a través de tablillas de madera y operan con volúmenes de gas muy elevados. En este caso la economía impone el empleo de ventiladores en vez de compresores. También algunas columnas de absorción y de destilación a vacío utilizan placas o platos de lluvia.

2.9 Equipo para extracción líquido-líquido

La industria del petróleo representa la principal aplicación y el mayor volumen de tratamiento de la extracción líquido-líquido, toda vez que más de 100 000 m^3 de alimentación se tratan diariamente con disolventes extractivos." Los procesos de extracción resultan muy adecuados para la industria del petróleo donde alimentaciones térmicamente sensibles se separan atendiendo a su estructura (tal como alifáticos o aromáticos) y no a su peso molecular. La Tabla 2.3 muestra algunos de los procesos existentes y propuestos para la industria petroquímica. Otra de las principales aplicaciones es la industria bioquímica (especialmente la separación de antibióticos y recuperación de proteínas a partir de sustratos naturales); en la recuperación de metales (cobre a partir de soluciones amoniacales de lixiviación) y en las separaciones de tierras raras e isótopos radiactivos procedentes de la utilización de elementos combustibles, así como en la industria química inorgánica, donde substancias de elevada temperatura de ebullición, tales como ácido fosfórico, ácido bórico e hidróxido sódico, es preciso recuperarlos de soluciones acuosas.

En general, la extracción es preferida a la destilación para las siguientes aplicaciones:

1. En el caso de substancias inorgánicas disueltas o formando complejos en soluciones inorgánicas o acuosas, la extracción líquido-líquido, flotación, adsorción, intercambio de ion, separaciones de membrana o precipitación química, son los procesos de elección.
2. Para la separación de un componente presente en pequeñas concentraciones, tal como el color de una grasa u hormonas en un aceite animal, la extracción resulta muy adecuada.
3. Cuando un componente de elevada temperatura de ebullición está presente en cantidades relativamente pequeñas en una corriente residual, la extracción resulta competitiva con la destilación.
4. La extracción resulta muy conveniente para la recuperación de materiales sensibles al calor.

La clave de un proceso eficaz reside en la posibilidad de disponer de un disolvente adecuado. Además de no tóxico, barato y fácilmente recuperable, un buen disolvente deberá ser relativamente inmiscible con los componentes de la alimentación diferentes del soluto y poseer diferente densidad. Ha de tener una afinidad muy grande para el soluto, del cual será fácilmente separable por destilación, cristalización u otros medios.

Un buen disolvente ha de poseer un coeficiente de distribución del soluto entre las fases de al menos 5, tal vez tan elevado como 50. En estas condiciones la columna de extracción, como ocurre habitualmente, no necesitará muchas etapas.

Habida cuenta de la gran variedad de aplicaciones, es de esperar una gran variedad de equipo para extracción líquido-líquido. Sin embargo, la mayor parte del equipo, así como los procedimientos de diseño del mismo, son similares a los utilizados en absorción y destilación. A partir de las especificaciones del proceso y de los datos termodinámicos se calcula el número de etapas necesarias. Después se obtiene la altura de la torre para un proceso de extracción continua en contracorriente a partir de valores experimentales de la HETP o datos de transferencia de materia, que son característicos para un particular tipo de equipo. (En extracción algunos autores utilizan la HETS, altura equivalente a una etapa teórica, en vez de la HETP.)

A continuación se describen algunos de los diferentes tipos de equipo existentes.

Mezcladores-Sedimentadores. Este tipo de equipo puede variar desde un solo tanque, con un agitador 'que provoca la mezcla de las fases y después se dejan sedimentar, hasta una gran estructura horizontal o vertical compartimentada. En general, la sedimentación se realiza en tanques, si bien algunas veces se utilizan centrífugas. Sin embargo, la mezcla puede realizarse de formas diferentes, como por impacto en un mezclador de chorro, por acción de cizalladura cuando ambas fases se alimentan simultáneamente en una bomba centrífuga, mediante inyectores donde el flujo de un líquido es inducido por el otro, o bien por medio de orificios o boquillas de mezcla.

Uno de los principales problemas de los sedimentadores es la emulsificación, que se produce cuando el tamaño de las gotas dispersas es inferior de 1 a 1,5 micrómetros (μm). Cuando ocurre esto se utilizan coalescentes, membranas de separación, telas metálicas, fuerzas electrostáticas, ultrasonidos, tratamiento químico u otros medios para acelerar la sedimentación.

Columnas de pulverización. Como en absorción de gases, la dispersión en la fase continua limita la aplicación de este equipo a los casos en los que solamente se requiere una o dos etapas. Se utilizan muy poco a pesar de su muy bajo coste. En la Fig. 2.26 se presentan configuraciones típicas.

Columnas de relleno. Para extracción líquido-líquido se utilizan los mismos tipos de relleno que en extracción y destilación. Sin embargo, la elección del material de relleno es algo más crítica. Es preferible utilizar un material que sea preferente-

mente mojado por la fase continua. La Fig. 2.28 muestra algunos datos de eficacia en extracción de monturas Intalox." Como en destilación, los extractores de relleno se utilizan en aplicaciones donde no es preciso una altura y/o diámetro muy grandes. En las columnas de relleno la dispersión axial es un problema importante y la HETP es generalmente mayor que en los dispositivos por etapas.

Columnas de platos. En este caso son preferidos los platos perforados. Se han construido columnas con diámetros superiores a 4,5 m. Con frecuencia se utilizan orificios de 0,32 a 0,64 cm de diámetro, separados entre sí de 1,25 a 1,91 cm. La separación entre los platos es mucho menor que en destilación: 10 a 15 cm para la mayor parte de las aplicaciones con líquidos de baja tensión interfacial. Los platos se construyen habitualmente sin vertederos de salida. Una variación de la sencilla columna de platos perforados es la Koch Kascade Tower®, donde los platos perforados se colocan en una disposición vertical con un diseño no muy complejo.

Cuando se opera con un régimen de flujo hidrodinámico adecuado, las velocidades de extracción en columnas de platos perforados son elevadas debido a que las gotas de la fase dispersa coalescen y se vuelven a formar en cada etapa. Esto favorece la destrucción de gradientes de concentración que se pueden formar cuando las gotas pasan sin perturbación a través de toda la columna. Las columnas de platos perforados para extracción están sometidas a las mismas limitaciones que las columnas de destilación: inundación, arrastre y, en menor medida, goteo. Con frecuencia se presentan problemas adicionales como la formación de suciedad que sobrenada y que se origina por la presencia de pequeñas cantidades de impurezas.

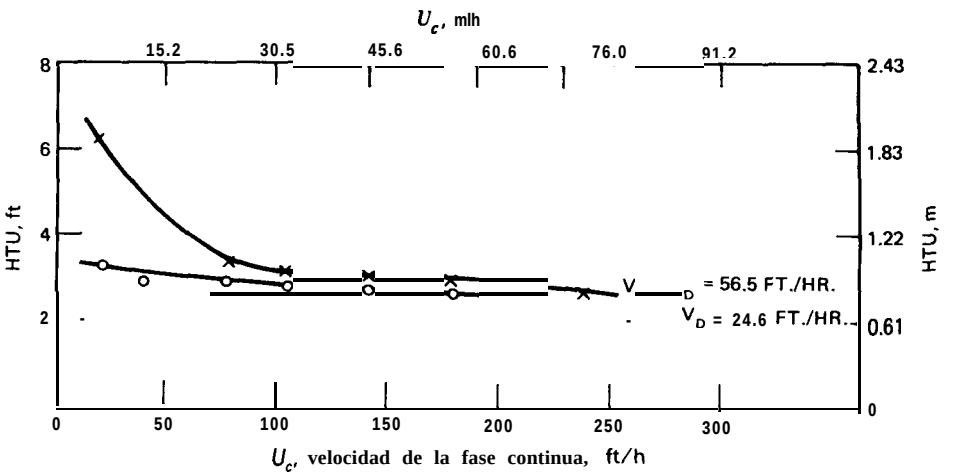


Figura 2.28 Eficacia de monturas Intalox de 1 pulgada en una columna de 60 pulgadas de altura con el sistema MEK-agua-queroseno. [R. R. Neumatis, J. S. Eckert, E. H. Foote y L. R. Rollinson, *Chem. Eng. Progr.*, 67 (1), 60 (1971), con autorización.]

Equipo de gravedad asistido mecánicamente. Si la tensión superficial es elevada y/o las diferencias de densidad entre las dos fases líquidas son bajas, las fuerzas de gravedad resultan insuficientes para una adecuada dispersión de las fases y creación de turbulencia. En este caso se utilizan agitadores rotatorios accionados por un eje que se extiende axialmente a lo largo de la columna con el fin de crear zonas de mezcla que alternan con zonas de sedimentación en la columna. Las diferencias entre los diferentes tipos de columnas residen esencialmente en las cámaras utilizadas para mezcla y sedimentación. En la Fig. 2.29 se muestran tres de los dispositivos más utilizados. También se puede inducir agitación moviendo las placas hacia arriba y abajo con un desplazamiento alternativo.

El RDC ("rotating disc contactor") se ha utilizado en tamaños de hasta 12 m de altura y 2,4 m de diámetro para desasfaltado del petróleo, así como para extracción de aceites lubrificantes con furfural, desulfuración de gasolina y recuperación de fenol a partir de aguas residuales. Los discos con elevada velocidad de giro proporcionan la energía necesaria para la mezcla y las placas anulares sirven para dirigir el flujo y prevenir la dispersión axial.

En el diseño original de Scheibel (York-Scheibel) la mezcla se realizaba mediante palas de turbina sin placas deflectoras, pero éstas se incorporaron en versiones posteriores. El relleno de malla metálica situado entre las turbinas promueve la sedimentación y la coalescencia. La columna de Oldshue-Rushton (Lightnin CM Contactor®), que ya es poco utilizada, tiene compartimentos grandes con agitadores de turbina y sin zonas separadas de sedimentación.

Otros aparatos de uso comercial son la cascada de mezcladores-sedimentadores en forma de columna desarrollada por Treybal,[12] y las columnas pulsadas, que son columnas de platos perforados provistas de una bomba de émbolo para promover la turbulencia y mejorar la eficacia. Aunque se ha realizado una amplia in-

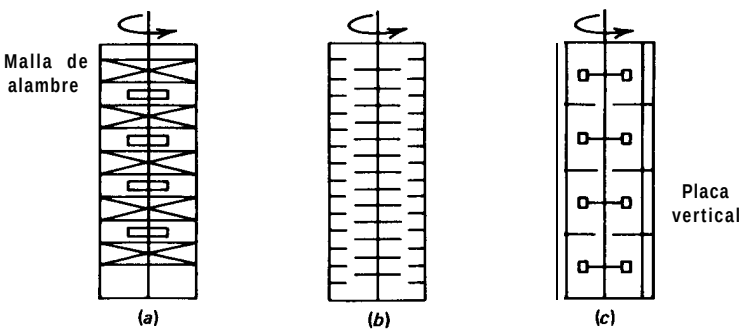


Figura 2.29 Dispositivos de gravedad ayudados mecánicamente. (*a*) Scheibel. (*b*) RDC. (c) Oldshue-Rushton.

vestigación subvencionada por el gobierno para el desarrollo de columnas pulsadas, solamente se han utilizado a escala de plantas piloto para el tratamiento de materiales nucleares.

Extractores centrífugos. Las fuerzas centrífugas, que pueden ser miles de veces superiores a la de gravedad, pueden facilitar grandemente las separaciones cuando se presentan problemas de emulsificación, las diferencias de densidades son muy bajas, o cuando se requieren tiempos de residencia muy pequeños debido a un rápido deterioro del producto, como ocurre en la industria de antibióticos. Generalmente, los extractores centrífugos sólo tienen una o dos etapas, aunque se han construido unidades con cuatro etapas.

Tradicionalmente la industria química ha evitado el uso de equipo con elevadas velocidades de rotación debido a las dificultades de mantenimiento y al deficiente comportamiento en servicio continuo. Los avances realizados en el diseño del equipo han superado algo estos problemas y comienzan a ser más populares a pesar de su elevado coste inicial y consumo energético.

Tabla 2.4 Ventajas e inconvenientes de los diferentes equipos de extracción

Clase de equipo	Ventajas	Inconvenientes
Mezcladores-sedimentadores	Buen contacto	Gran retención
	Opera con amplias relaciones de flujo	Elevados costes energéticos
	Baja pérdida de carga	Inversión elevada
	Elevada eficencia	Gran espacio de suelo
	Disponibilidad de muchas etapas	Puede requerirse bombeo entre las fases
	Cambio de escala fiable	
Contactores continuos con flujo en contracorriente (sin impulsión mecánica)	Bajo coste inicial	Capacidad limitada para pequeñas diferencias de densidad
	Bajo coste de operación	Alta pérdida de carga
	Construcción sencilla	A veces baja eficacia
		Dificultad de cambio de escala
Contactores continuos con flujo de contracorriente (agitación mecánica)	Buena dispersión	Capacidad limitada para pequeñas diferencias de densidad
	Coste razonable	No puede operar con sistemas emulsificantes
	Posibilidad de muchas etapas	No puede operar con elevadas relaciones de flujo
	Cambio de escala relativamente fácil	
Extractores centrífugos	Opera con pequeñas diferencias de densidad entre las fases	Elevado coste inicial
	Bajo volúmen de retención	Elevado coste de mantenimiento
	Corto tiempo de retención	Número limitado de etapas en una sola unidad
	Necesidad de poco espacio	
	Baja carga de disolvente	

Fuente: R. B. Akell, *Chem. Eng. Prog., 62, No.* (9), *50-55, (1966).*

2.10 Comparación del equipo de extracción

En las Tablas 2.4 y 2.5 se presentan, respectivamente, un resumen de las ventajas e inconvenientes del equipo de contacto utilizado en extracción, así como un orden de preferencia.

Tabla 2.5 Orden de preferencia de los equipos de contacto para extracción

Factor o condición	Equipo(s) preferido(s)	Excepciones
1. Se desea comunicar una potencia muy baja:		
(*a*) Una etapa de equilibrio	Columna de pulverización	
(*b*) Pocas etapas de equilibrio	Columna de placas	
(c) Muchas etapas de equilibrio	1. Columna de platos perforados 2. Columna de relleno	
2. Se desea comunicar una potencia baja o moderada, y tres o más etapas:		
(a) Servicio general y con ensuciamiento		Sistemas altamentene emulsificantes
(*b*) Servicio sin ensuciamiento, requiriendo bajo tiempo de residencia y poco espacio	1. Extractores centrífugos 2. Columnas con agitadores rotatorios 0 placas con movimiento alternativo	
3. Elevada comunicación de potencia	Extractores centrífugos	Uso de mezcladores-sedimentadores para una o dos etapas
4. Elevada relación de fases	1. Columna de platos perforados 2. Mezclador-sedimentador	
5. Condiciones de emulsificación	Extractores centrífugos	Sistemas con ensuciamiento
6. No se consideran los datos de diseño sobre transferencia de materia para el sistema	Mezcladores-sedimentadores	
7. Sistemas radiactivos	Extractores con pulsasión	

Adaptado de E. D. Oliver, *Diffusional Separation Processes: Theory, Design, and Evaluation,* John Wiley & Sons, New York, 1966

Referencias bibliográficas

1. McLaren, D. B., and J. C. Upchurch, *Chem. Eng. (N.Y.), 77* (12), 139-152 (1970).
2. Sawistowski, H., and W. Smith, *Mass Transjer Process Calculations,* Interscience Publishing Co., New York, 1963, 99.
3. Ellis, S. R. M., and A, P. Boyes, *Trans. Inst. Chem. Eng.,* **52,** 202-210 (1974).
4. Bulletin TA-80, Norton Co., 1974.
5. Ellis, S. R. M.. *Chem. Eng.,* (London), 259, 115-l 19 (í972).
6. Eckert, J. *S., Chem. Eng. Progr., 59* (5). 76-82 (1963).
7. Tanigawa, *S., Chem. Economy and Engr. Rev.,* 5 (2), *22-27 (1973).*

8. Fair, J., *Chem. Eng. Progr., 66* (3), *45-49 (1970).*

9. Jones, D. W., and J. B. Jones, *Chem. Eng. Progr., 71* (6), *65-72 (1975).*

10. Bailes, P. J., and A. Winward, *Trans. Inst. Chem. Eng., 50, 240-258* (1972).

11. Neumaites, R. R., J. S. Eckert, E. H. Foote, and L. R. Rollinson, *Chem. Eng.* Progr., 67 (ll), 60-67 (1971).

12. Treybal, R. E., *Chem. Eng. Progr., 60* (5), 77-82 (1964).

Problemas

2.1 ¿Cómo está relacionado cualitativamente, en destilación, el número de etapas con:

(a) la dificultad de separación (volatilidad relativa)?
(b) la altura de la torre?
(c) el diámetro de la torre?
(d) las velocidades de flujo del líquido y el vapor?

2.2 Se está diseñando una columna de absorción para tratar 3 630 kg/h de gas. Teniendo en cuenta la caída de presión, el arrastre y la formación de espuma, la velocidad máxima del gas no ha de superar 0,61 m/s. Si la densidad del gas es 0,801 kg/m^3, ¿cuál ha de ser el diámetro de la columna?

Discútanse, cualitativamente, los factores que rigen la altura de la columna.

2.3 La eficacia global de los platos de destilación, E_o, puede correlacionarse en función de las siguientes variables: densidad del líquido, densidad del vapor, viscosidad del líquido, viscosidad del vapor, difusividad del líquido, tensión superficial, presión, temperatura, caída de presión, velocidad de flujo del líquido, velocidad de flujo del vapor, tamaño de las burbujas y tiempo de contacto.

Discútase el intervalo de los valores de los exponentes $a, \ldots m$ que cabe esperar para una expresión del tipo

$$E_o = f\{(A^a)(B^b)(C^c)(D^d)\ldots(M^m)\}$$

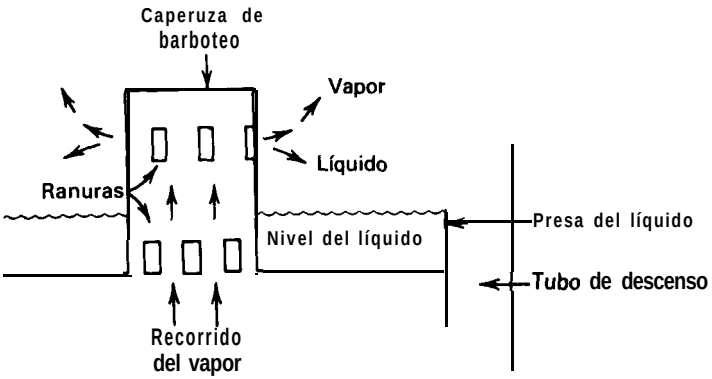
2.4 En *Chemical Engineering Progress,* 74 (4), 2, 61-65 (1978), Eastham y colaboradores describen un nuevo relleno llamado Cascade Mini-Rings®.

(a) Relacione las ventajas e inconvenientes de este nuevo relleno comparándolo con anillos Raschig, monturas Berl y anillos Pall.
(b) ¿En qué condiciones puede el Cascade Mini-Rings substituir con ventaja a los platos?

2.5 Las caperuzas de barboteo que se representan en las Figs. 2.20 y 2.21 nunca han alcanzado gran difusión. ¿Puede usted sugerir las razones?

2.6 Más abajo se representa una nueva caperuza de barboteo denominada caperuza de sifón que ha sido desarrollada en el Stevens Institute of Technology por L. Cantiveri. Discútase la operación de esta caperuza y compárese con la caperuza VST que se muestra en la Fig. 2.22.

2.7 La absorción de dióxido de azufre, con suspensiones de caliza, a partir de los gases de combustión de una central térmica que quema carbón es el método ordinario elegido por la EPA. Relacione algunos de los más importantes problemas que se pueden anticipar en el diseño del equipo, dibuje un esquema y describa la disposición del flujo interno de un absorbedor de caliza.



Problema 2.6 Caperuza de sifón.

2.8 El siguiente texto aparece en la sección New Product and Services de *Chemical Engineering,* 82 (2), 62 (January 20, 1975).

> **El Angle Tray parece haber obtenido un importante éxito en una reciente aplicación industrial. Se trata de un plato perforado totalmente diferente de los actualmente existentes, con bajos costes de fabricación, elevada rigidez, construcción sencilla, baja caída de presión, buena eficacia y elevada capacidad.**
>
> **El área libre del plato se obtiene simplemente colocando a la distancia de diseño las piezas angulares de acero al carbono, sin necesidad de otro trabajo o modificación adicional. Según el fabricante, el singular diseño elimina las piezas de soporte, usa menos material que los platos convencionales y le confiere al plato una baja flexión, con lo cual resulta ideal para grandes torres de destilación.**
>
> **El vapor y el líquido se ponen en contacto en los orificios que quedan entre los angulares. Los lados de los angulares dirigen el vapor ascendente de tal forma que éste no incide perpendicularmente al plato como en el caso de los platos perforados. La caída de presión es, por tanto, menor.**
>
> **Ensayos de operación. Ensayos independientes realizados por Fractionation Research Incorporation (Los Angeles,**

Calif.) pusieron de manifiesto que el Angle Tray tiene una eficacia máxima del 102% para un factor F superficial (Fs) de 1.32. La eficacia se mantenía por encima del 80% para valores de Fs comprendidos entre 0.8 y 1.6. Comparado con los platos perforados convencionales, el Angle Tray tiene mejor eficacia con carga elevada mientras que los platos perforados le superan cuando se opera con baja carga.

Los platos se instalaron en una torre de destilación de 8 pies de diámetro, de 6 etapas, con una separación entre ellas de 18 pulgadas. Cada plato contenía 69 elementos angulares (cada uno de 0,787 × 0,787 × 0,118 pulg.) con un espaciado de 0,158 pulg. El área de las ranuras era de 4.38 $pies^2$ por plato. En la destilación de una mezcla de ciclohexano y n-hexano a reflujo total y 24 psi, el factor de capacidad del Angle Tray fue aproximadamente un 20% superior al de los platos perforados, mientras que la caída de presión era menos de la mitad. Por otra parte, al aumentar la carga de vapor la caída de presión aumenta suavemente, lo que el diseñador considera otro buen resultado.

Uso comercial. Al aplicarlo a una torre comercial de 5 etapas y 4 pies de diámetro para la rectificación de agua-dietilenglicol, el Angle Tray fue diseñado, construido e instalado en justamente 15 días.

En este sistema se necesitaban 5 platos teóricos (operando con reflujo) para mantener la concentración de dietilenglicol inferior a algunos centenares de ppm en el agua residual. Utilizando 5 Angle Trays, la concentración fue menor que la de diseño, de forma que la eficacia era superior al 100%. La buena eficacia se mantenía operando a presión reducida, resultando también una baja caída de presión. *(Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., Tokyo, Japan).*

Discútanse los posibles méritos de este nuevo plato.

2.9 Cuando solamente se requiere una o muy pocas etapas de equilibrio para extracción líquido-líquido, se utilizan con frecuencia unidades de mezcladores-sedimentadores. Descríbanse las principales características distintivas de las diferentes unidades de mezcladores-sedimentadores descritas por Bailes y colaboradores en *Chemical Engineering, 83* (2), *96-98* (January 19, 1976).

2.10 ¿Qué tipo de relleno y/o plato debería recomendarse para cada una de las siguientes aplicaciones?

(a) Destilación de un crudo petrolífero muy viscoso
(b) Destilación de un monómero reactivo y muy sensible al calor
(c) Destilación en condiciones criogénicas
(d) Adsorción de un gas acompañada de una reacción altamente exotérmica (tal como absorción de óxido nítrico en agua)

(e) Absorción de un componente pernicioso presente en cantidades de partes por millón en una corriente de un gas muy caliente
(f) Absorción de un gas muy corrosivo, tal como HF, cuando la absorción es muy exotérmica
(g) Extracción de un compuesto orgánico marcado con una vida media de 1 minuto

2.11 Como un importante constructor de equipo de proceso químico, nuestra compañía desea conocer en qué forma un proyecto de cuadriplicar los costes de la energía incidiría sobre las ventas de las actuales líneas de equipo y si se podrían crear o no nuevas oportunidades de mercado.

Con respecto a los actuales productos manufacturados, se desea igualmente conocer el efecto de las ventas relativas de:

(a) Columnas de destilación de caperuzas de barboteo, platos perforados y platos de válvula
(b) Columnas de absorción de gases con relleno de anillos, monturas y tela metálica
(c) Columnas de relleno y columnas de platos para destilación
(d) Columnas de extracción RDC

También se desea conocer la tendencia a largo plazo del marcado de equipo para:

(a) Unidades de adsorción
(b) Procesos de permeación de membrana
(c) Resinas de intercambio de ion
(d) Columnas cromatográficas.

3
DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS DE EQUILIBRIO

Cuando un gas se pone en contacto con la superficie de un líquido, se disolverán algunas de las moléculas que chocan con la superficie del líquido. Estas moléculas que se disuelven continúan moviéndose en el estado disuelto, algunas de las cuales alcanzan la superficie de nuevo y retornan al estado gaseoso. La disolución del gas en el líquido continuará hasta que el número de moléculas de gas que abandonan el líquido sea igual al de las que retornan. Se establece así un estado dinámico de equilibrio y no habrá cambios de concentración de las moléculas de gas en ambas fases líquida y gaseosa.

Olaf A. Hougen y Kenneth M. Watson, 1943

Los cálculos por etapas requieren la resolución simultánea de las relaciones de equilibrio y de balances de materia y energía. En el Ejemplo 1.1 se ha visto que el di-

seño de un sistema sencillo de extracción se reduce a la resolución de ecuaciones algebraicas lineales si (1) no se requieren balances de energía y (2) la relación de equilibrio es lineal.

En el caso de que intervengan funciones de equilibrio complicadas y/o balances de energía, es preciso resolver un conjunto de ecuaciones no lineales. Si el número de etapas es elevado, el sistema de ecuaciones se hace tan grande que no se pueden obtener fácilmente soluciones analíticas rigurosas por medios manuales y hay que recurrir al empleo de calculadoras. Sin embargo, cuando los problemas de separación se restringen a solamente dos o tres componentes, o cuando sólo se necesitan soluciones aproximadas, las técnicas gráficas constituyen una alternativa satisfactoria a las calculadoras. Por otra parte, los métodos gráficos proporcionan una visualización intuitiva de la marcha de la separación etapa a etapa de los componentes.

En este capítulo de introducción se describen algunos de los diagramas termodinámicos de equilibrio más frecuentemente utilizados en destilación, absorción y extracción, así como su aplicación a problemas sencillos de balances de materia y energía. Tales diagramas se pueden construir a partir de medidas experimentales de composiciones de equilibrio, o a partir de composiciones calculadas mediante ecuaciones termodinámicas, tal como se expone en el Capítulo 4.

Los primeros diagramas de fases que se consideran son los sistemas líquido-vapor de dos componentes. Después se tratan los diagramas de tres componentes utilizados en extracción, absorción, lixiviación e intercambio de ion. Finalmente, se construyen diagramas entalpía-composición, que incluyen efectos energéticos.

3.1 Equilibrio homogéneo y heterogéneo

Si una mezcla formada por dos o más componentes posee toda ella propiedades físicas y químicas uniformes, se dice que es un sistema ***homogéneo o*** de ***una sola fase.*** Sin embargo, si un sistema consta de dos o más partes que tienen propiedades diferentes y que están separadas entre sí por superficies límite, de forma que las fases son mecánicamente separables, el sistema es ***heterogéneo.*** Cuando entre las distintas partes del sistema existe equilibrio, esta condición se denomina ***equilibrio heterogéneo.***

3.2 Regla de las fases

La regla de las fases de J. Willard Gibbs relaciona la varianza (grados de libertad) $\mathcal{F}$, para un sistema químicamente no reactivo que se encuentra en equilibrio heterogéneo, con el número $\mathcal{P}$ de fases que coexisten y el número de componentes (especies químicas) C presentes,

$$\mathcal{F} = \mathbf{C} - \mathcal{P} + 2$$

La varianza representa el número de propiedades intensivas que es preciso especificar para fijar completamente el estado del sistema. Para los sistemas que se tratan aquí solamente se considerarán las propiedades intensivas, T, P y concentración.

Para un gas que tiene n componentes, C $= n$, de forma que 4 es $n + 1$, y la especificación de la temperatura, la presión y $n - 1$ variables de concentración define completamente el estado del sistema.

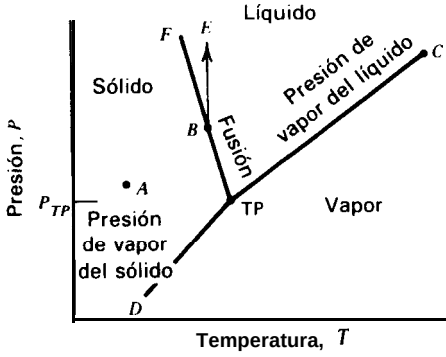


Figura 3.1 Diagrama **de equilibrio entre fases.**

La Fig. 3.1 corresponde a un diagrama de equilibrio esquemático para un sistema de un componente y tres fases. Las tres regiones de fases diferentes están separadas por las líneas ***D-TP*** (presión de vapor del sólido o curva de sublimación), ***F-TP*** (curva de puntos de fusión) y ***TP-C*** (presión de vapor del líquido o curva de puntos de ebullición). El punto C es el punto crítico, donde las fases de líquido y de vapor se hacen indistinguibles y ***TP*** es el punto triple, donde pueden coexistir las fases de sólido, líquido y vapor. Solamente hay dos variables independientes: ***T*** y ***P.*** Al aplicar la regla de las fases se observa que, en el punto A, $\mathcal{P} = 1$, de forma que $\mathcal{F} = 2$. Hay dos variables independientes, ***T*** y ***P,*** que se pueden modificar dentro de ciertos límites sin crear una nueva fase. En B, que está sobre la línea de equilibrio sólido-líquido, hay dos fases en equilibrio; por tanto, $\mathcal{F} = 1$. Si se aumenta la presión hasta ***E,*** la temperatura, que es ahora una variable dependiente, tiene que disminuir para que siga habiendo dos fases en equilibrio. En ***TP,*** $\mathcal{P} = 3$ ***y*** $\mathcal{F} = 0$. ***No*** hay variables independientes y cualquier variación de temperatura o presión dará lugar a la inmediata desaparición de una de las fases. Es imposible conseguir una mezcla en equilibrió de sólido, líquido y vapor enfriando vapor de agua a una presión constante diferente de P_{TP}, que para el agua es 610 Pa.

3.3 Mezclas binarias vapor-líquido

Para mezclas vapor-líquido de componentes A y B, $\mathcal{F} = 2$. Las dos variables independientes se pueden seleccionar entre ***T y P,*** y, puesto que ambas fases líquido y vapor están presentes, la concentración de uno de los componentes en el vapor es y_A y en el líquido x_A. Las concentraciones de B, x_B e y_B, no son variables independientes, puesto que $x_A + x_B = 1$ e $y_A + y_B = 1$. Si la presión está especificada, solamente queda una variable independiente $(T, x_A \text{ o } y_A)$.

Se pueden construir cuatro diagramas de equilibrio isobárico (presión constante) interviniendo las variables ***T,*** x e y: ***T-y, T-x, T-x-y*** combinados y x-y. Las Figs. 3.2*a* y 3.2*b* son diagramas esquemáticos ***T-x-y y x-y*** para un sistema vapor-líquido de dos componentes. En la Fig. 3.2*a* las temperaturas ***TA y TB*** son los puntos de ebullición de los componentes A y B puros a una presión determinada. La curva inferior que conecta ***TA*** con T_B es la curva isobárica de la ***temperatura del punto de burbuja*** (líquido saturado). La curva superior que conecta ***TA*** con **TB es** la curva de la ***temperatura del punto de rocío*** (vapor saturado). Cuando un líquido "subenfriado", de composición x_A y temperatura T_o, se calienta hasta T_1, se producirá la primera burbuja de vapor en equilibrio con una composición y_A. Contrariamente, un vapor sobrecalentado de composición y_A y temperatura T_2 condensará al enfriarlo hasta ***TI,*** siendo x_A la composición de la primera gota de líquido. La Fig. 3.2*a* muestra también que, en general, la vaporización o condensación completa de una mezcla binaria tiene lugar en un intervalo de temperatura en vez de hacerlo a una temperatura dada como en el caso de una substancia pura.

Es importante observar que, puesto que $\mathcal{F} = 2$ y la presión está fijada, la especificación de tan sólo una variable termodinámica adicional define completamente una mezcla binaría vapor-líquido. Si la composición del líquido es x_A, tanto la composición de la fase de vapor y_A como la temperatura del punto de burbuja T_1 quedan fijadas.

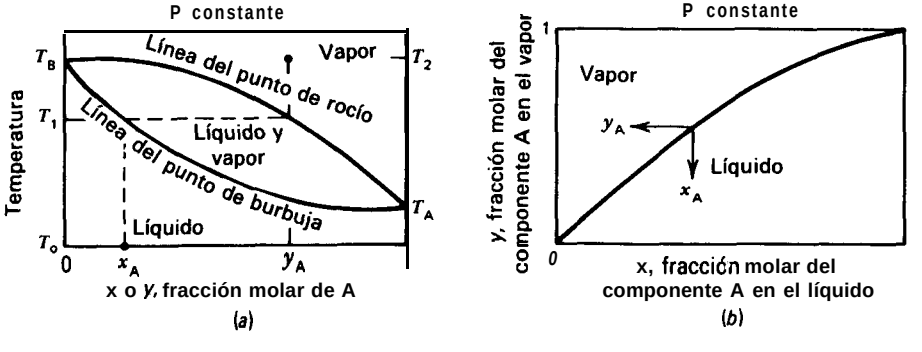


Figura 3.2 Equilibrio entre fases vapor-líquido. (E. J. Henley y E. M. Rosen, Cálculo *de balances de materia y energía,* Editorial Reverté, Barcelona (1973).)

La Fig. 3.2*b*, un diagrama x-y de equilibrio vapor-líquido, es una forma alternativa de presentar parte de la información de la Fig. 3.2*a*. Aquí cada punto de la curva de equilibrio x-y está a una temperatura diferente pero no especificada. La Fig. 3.2*b* es ampliamente utilizada para el cálculo de etapas de equilibrio aun cuando contiene menos información que la Fig. 3.2*a*.

3.4 Utilización de propiedades físicas para predecir la composición del equilibrio entre fases

El Capítulo 4 describe la generación de datos de equilibrio vapor-líquido y líquido-líquido utilizando correlaciones analíticas basadas en propiedades físicas. Como se verá, las correlaciones basadas exclusivamente en propiedades de los componentes puros sólo son satisfactorias para sistemas homólogos cuando las diferencias de tamaño molecular son pequeñas y las interacciones entre moléculas iguales son similares a las interacciones entre moléculas diferentes. Para mezclas líquidas de n-hexano y n-octano, por ejemplo, se puede predecir correctamente que los componentes serán miscibles, y que las temperaturas de los puntos de burbuja y de rocío estarán comprendidos entre los puntos de ebullición de los componentes puros y más próximas a la del componente presente en mayor concentración. Además, se puede predecir también, en primera aproximación, que no habrá desprendimiento de calor durante la mezcla y que el volumen total de solución será igual a la suma de los volúmenes de los componentes puros. Para tales mezclas, que reciben el nombre de ***soluciones ideales,*** es posible predecir la distribución de los componentes entre las fases en equilibrio a partir de las propiedades moleculares de los componentes puros. En el Capítulo 4 se dará una definición termodinámica rigurosa de las soluciones ideales.

3.5 Ley de Raoult para el equilibrio vapor-líquido de soluciones ideales

Si dos o más especies líquidas forman una disolución líquida ideal con una mezcla de vapor en equilibrio, la presión parcial p_i de cada componente en el vapor es proporcional a su fracción molar en el líquido x;. La constante de proporcionalidad es la presión de vapor P_i^s de la especie pura a la temperatura del sistema, y esta relación recibe el nombre de ley ***de Raoult,*** en honor del científico francés que la descubrió.

$$p_i = P_i^s x_i \tag{3-1}$$

Además, a baja presión, es aplicable la ley de Dalton para la fase de vapor, y

$$\boldsymbol{P_i} = Py_i \tag{3-2}$$

donde P es la presión total e y_i la fracción molar en la fase de vapor. Combinando (3-l) y (3-2) se obtiene

$$y_i = (P_i^s/P)x_i \tag{3-3}$$

Con esta ecuación solamente es preciso conocer las presiones de vapor de los componentes puros para establecer la relación de equilibrio vapor-líquido.

Para sistemas que presentan diferentes interacciones entre los constituyentes de la fase líquida se producen desviaciones de la ley de Raoult. A veces la interacción toma la forma de una fuerte repulsión, tal como ocurre entre hidrocarburos y agua. En un sistema líquido binario de los componentes A y B, si estas repulsiones conducen a una inmiscibilidad prácticamente completa, la presión total sobre las dos fases líquidas es la suma de las presiones de vapor de los componentes individuales, Y

$$P = P_A^s + P_B^s \tag{3-4}$$

Ejemplo 3.1 En la Tabla 3.1 se dan las presiones de vapor del n-hexano, H, y el n-octano, 0.

(a) Suponiendo que son aplicables las leyes de Raoult y Dalton, constrúyanse gráficas T-x-y y x-y para este sistema a 101 kPa (1 atm).

Tabla 3.1 Presiones de vapor para n-hexano y n-octano

Temperatura		Presión de vapor, kPa	
°F	°C	n-Hexano	n-Octano
155.7	68.7	101	16
175	79.4	137	23
200	93.3	197	37
225	107.2	284	58
250	121.1	400	87
258.2	125.7	456	101

Fuente. J. B. Maxwell, ***Data Book on Hydrocarbons,*** D. Van Nostrand and Co., Inc., New York, 1950, 32, 34.

(b) Cuando se calienta un líquido que contiene 30% en moles de H, ¿cuál es la composición del vapor que inicialmente se forma a la temperatura del punto de burbuja?

(c) Se toma la cantidad inicial (diferencial) de vapor formado en (b), se condensa hasta su punto de burbuja y se separa del líquido producido. Si este líquido se revaporiza, ¿cuál

es la composición del vapor que inicialmente se forma? Representar los procesos **secuenciales** (b) y (c) en los diagramas x-y y T-x-y.

Solución. (a) De acuerdo con la ley de Raoult (3-l)

$$p_H = P^s_H x_H \qquad \text{y} \qquad p_O = P^s_O x_O$$

Según la ley de Dalton (3-2)

$$p_H = P y_H \qquad \text{y} \qquad Po = P y_O$$

También

$$p_H + p_O = P \qquad x_H + x_O = 1 \qquad \text{y} \qquad y_H + y_O = 1$$

A partir de (3-3)

$$y_H = \frac{P^s_H x_H}{P} \qquad y_O = \frac{P^s_O x_O}{P} \tag{3-5}$$

Combinando las expresiones de y_H e y_O, se obtiene

$$x_H = \frac{P - P^s_O}{P^s_H - P^s_O} \tag{3-6}$$

Las ecuaciones (3-S) y (3-6) permiten calcular y_H y x_H a una temperatura especificada. Utilizando las presiones de vapor de la Tabla 3.1, a **79,4°C** por ejemplo, se obtiene

$$x_H = \frac{101 - 23}{137 - 23} = 0.684$$

$$y_H = g(0.684) = 0.928$$

Es preciso tener en cuenta que si, alternativamente, se supone un valor para x_H o y_H, el resultado es un cálculo por tanteo ya que $P_i^s = P_i^s\{T\}$ y T no es fácilmente expresable como $T = T\{P_i^s\}$. Los resultados de los cálculos se muestran en las Figs. 3.3 y 3.4 en forma de líneas continuas. La línea de 45" y = x, también representada en la Fig. 3.3, constituye una referencia muy útil. Al condensar totalmente un vapor nos desplazamos horizontalmente desde la línea del equilibrio vapor-líquido hasta la línea y = x, toda vez que el líquido nuevamente formado ha de tener la misma composición que el vapor (ahora condensado).

(b) La generación de una cantidad infinitesimal de vapor, de forma que x_H sigue siendo **0,30,** se representa mediante la línea AB en la Fig. 3.3 y mediante la línea $\overline{A_o A}$ en la Fig. 3.4. Los caminos A → B y A → A_O representan un calentamiento isobárico del líquido, x_H = **0,3.** En la Fig. 3.4 se observa que la ebullición tiene lugar a 210°F **(98,9°C),** teniendo el vapor formado (B) una composición y_H = **0,7.** Aunque la Fig. 3.3 no contiene temperaturas, representa un líquido saturado de x_H = **0,3** en equilibrio con un vapor saturado de y_H = **0,7** en el punto B.

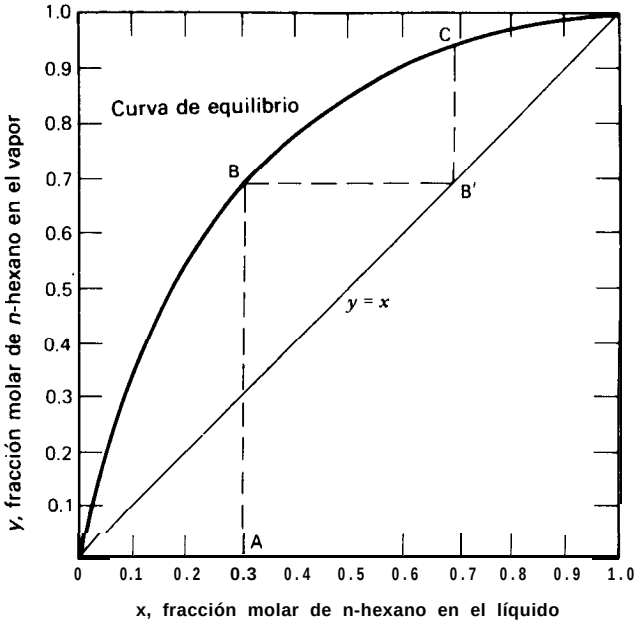


Figura 3.3 Diagrama x-y para n-hexano-n-octano, a 101 kPa. (E. J. Henley y E. M. Rosen, Cálculo *de balances de materia y energía,* Editorial Reverte, Barcelona (1973).)

(c) Cuando el vapor situado en B se condensa totalmente (B → B') y alcanza después el punto de burbuja (B' → C) la concentración de hexano en el vapor es 0.93. Por tanto, partiendo de un líquido que solamente contiene 30% de hexano, se produce un vapor que contiene 93% de hexano. Sin embargo, solamente se produce una cantidad diferencial de este vapor. En capítulos posteriores se tratarán técnicas prácticas para producir cantidades finitas de productos puros.

c l

Ejemplo 3.2 Una mezcla líquida de 25 kmol de benceno (B), 25 kmol de tolueno (T) y 50 kmol de agua (W), está en equilibrio con su vapor a 50°C. Suponiendo que el benceno y el tolueno siguen la ley de Raoult, pero que ambos son inmiscibles con el agua, calcúlese:

(a) La presión total sobre la mezcla

(b) La composición del vapor suponiendo que sigue la ley de Dalton.

Solución. Las presiones de vapor de los tres componentes a 50°C son

$$P^s_W = 12.3 \text{ kPa} \qquad P^s_B = 40.0 \text{ kPa} \qquad P^s_T = 11.3 \text{ kPa}$$

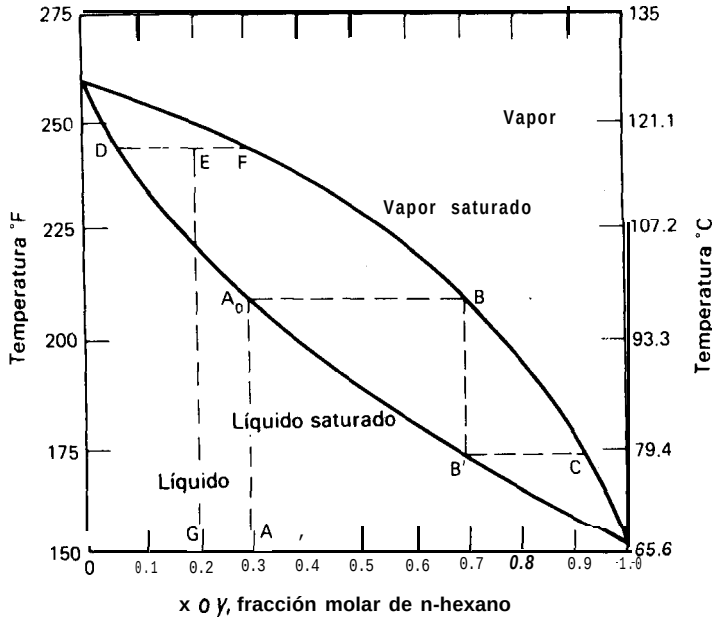


Figura 3.4 Diagrama T-x-y para n-hexano-n-octano a 101 kPa.

(a) Las fracciones molares en la fase líquida hidrocarbonada son

$$x_B = \frac{25}{50} = 0.5 \qquad x_T = \frac{25}{50} = 0.5$$

A partir de (3-l)

$$p_B = (40.0)(0.5) = 20.0 \text{ kPa}$$
$$p_T = (11.3)(0.5) = 5.65 \text{ kPa}$$

La fase separada agua-líquido ejerce una presión parcial igual a su presión de vapor. Por tanto, $p_w = P_w^s = 12{,}3$ kPa. Ampliando (3-4), la presión total es

$$P = p_B + p_T + p_W = 20.0 + 5.65 + 12.3 = 37.95 \text{ kPa}$$

(b) A partir de (3-2), $y_i = p_i/P$. Por tanto

$$y_B = \frac{20.0}{37.95} = 0.527 \qquad y_T = \frac{5.65}{37.95} = 0.149 \qquad y_W = \frac{12.3}{37.95} = 0.324$$

□

3.6 Balances de materia vapor-líquido utilizando diagramas de equilibrio entre fases

Las soluciones gráficas presentan las ventajas de rapidez y conveniencia para la resolución de problemas en los que intervienen relaciones de equilibrio.

Ejemplo 3.3 Demostrar que la relación entre los moles de líquido y vapor en la mezcla E de dos fases (a 240°F, 115,6°C) que se muestra en la Fig. 3.4 está en la relación de los segmentos $\overline{FE}/\overline{ED}$

Solución. Representando por $\mathcal{M}_E$, $\mathcal{M}_D$ y $\mathcal{M}_F$ los moles de mezcla total, de líquido y de vapor, respectivamente, y por z_E, x_D e y_F las correspondientes fracciones molares de hexano, un balance de materia al hexano conduce a

$$\mathcal{M}_E z_E = (\mathcal{M}_D + \mathcal{M}_F) z_E = \mathcal{M}_D x_D + \mathcal{M}_F y_F$$

Despejando la relación molar de líquido L a vapor V, se obtiene

$$\frac{\mathcal{M}_D}{\mathcal{M}_F} = \frac{L}{V} = \frac{y_F - z_F}{z_E - x_D} = \frac{\overline{FE}}{\overline{E\,D}}$$

Análogamente

$$\frac{\mathcal{M}_D}{L + V} = \frac{L}{y_F - x_D} = \frac{y_F - z_E}{y_F - x_D} = \frac{\overline{FE}}{\overline{FD}}$$

y

$$\frac{\mathcal{M}_F}{\mathcal{M}_E} = \frac{V}{L + V} = \frac{z_E - x_D}{y_F - x_D} = \frac{\overline{ED}}{\overline{FD}}$$

□

Ejemplo 3.4 Una solución F que contiene 20% en moles de n-hexano y 80% en moles de n-octano se somete a una vaporización de equilibrio a 1 atm, tal que se vaporiza el 60% de los moles de líquido. ¿Cuál es la composición del líquido residual?

Solución. El proceso puede seguirse directamente en la Fig. 3.4, que es el diagrama T-x-y para hexano-octano. Se sigue el camino G → E hasta que, por tanteo, se localiza la isoterma DEF tal que es dividida por la línea vertical x = 0,2 en dos segmentos de longitudes tales que la relación de líquido a vapor L/V = 0,4/0,6 = $\overline{FE}/\overline{ED}$. El liquido que queda D tiene la composición x = 0,07; está en equilibrio con un vapor y = 0,29. Este método de resolución del problema es esencialmente un proceso gráfico de tanteo y es equivalente a resolver la ecuación del balance de materia para el hexano

$$Fx_F = yV + xL = (1)(0.2)$$

o bien

$$y(0.6) + x(0.4) = 0.2$$

donde x e y están relacionadas por la curva de equilibrio de la Fig. 3.3. Se tienen así dos ecuaciones con dos incógnitas, la relación de equilibrio y el balance de materia.

□

3.7 Curvas de equilibrio binario vapor-líquido basadas en la volatilidad relativa constante

Para sistemas en los que la fase líquida es una solución ideal que sigue la ley de Raoult y la fase de vapor sigue la ley de los gases ideales, es posible formular volatilidades relativas que son funciones exclusivas de la temperatura. Para el componente i de una mezcla, de acuerdo con (l-4) y (3-3)

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^s}{P} \tag{3-7}$$

Si la mezcla contiene también el componente j, la volatilidad relativa de i a j se puede expresar como la relación de los valores K de los dos componentes

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{P_i^s}{P_j^s} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \tag{3-8}$$

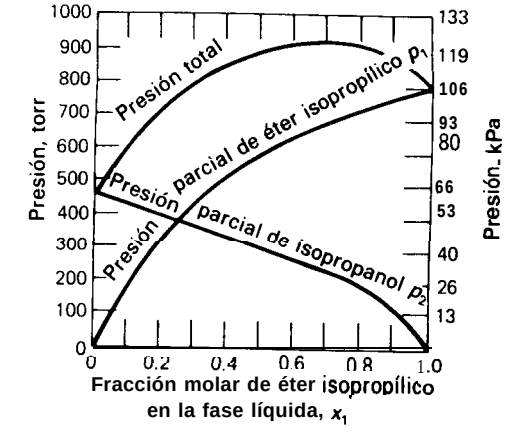
En una mezcla de dos componentes, donde $y_j = (1 - y_i)$, y $x_j = (1 - x_i)$, (3-8) se transforma en

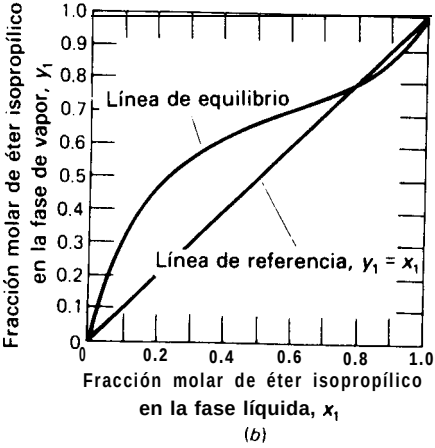
$$y_i = \frac{\alpha_{ij} x_i}{1 + x_i(\alpha_{ij} - 1)} \tag{3-9}$$

Es posible generar curvas de equilibrio x-y como la de la Fig. 3.3 utilizando (3-9) con la suposición de que la volatilidad relativa es una constante independiente de la temperatura. Resulta conveniente para mezclas con puntos de ebullición próximos que forman soluciones ideales, pero puede conducir a resultados erróneos para mezclas cuyos componentes difieren grandemente en los puntos de ebullición ya que se admite que P_i^s y P_j^s son funciones idénticas de T. Por ejemplo, la inspección de los datos de presión de vapor para el sistema hexano-octano, Tabla 3.1, revela que α varía desde $101/16 = 6{,}3$ para $68{,}7°C$ hasta $456/101 = 4{,}5$ para $125{,}7°C$. En el Capítulo 4 se considerarán métodos más exactos para el cálculo de volatilidades relativas.

3.8 Sistemas azeotrópicos

Las desviaciones de la ley de Raoult se manifiestan con frecuencia en la formación de ***azeótropos,*** especialmente para mezclas de especies con diferente estructura química que tienen temperaturas de ebullición próximas. Los azeótropos son mezclas líquidas que exhiben temperaturas de ebullición máximas o mínimas y que corresponden, respectivamente, a desviaciones negativas o positivas de la ley de Raoult. Para un azeótropo las composiciones del vapor y del líquido son idénticas.





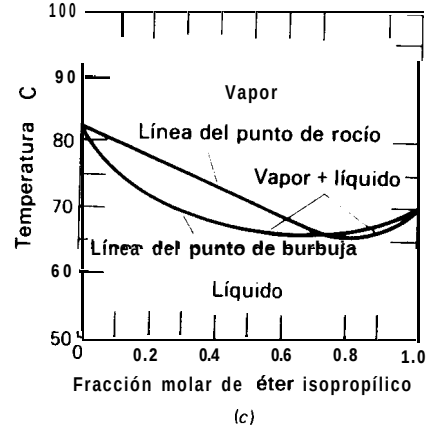
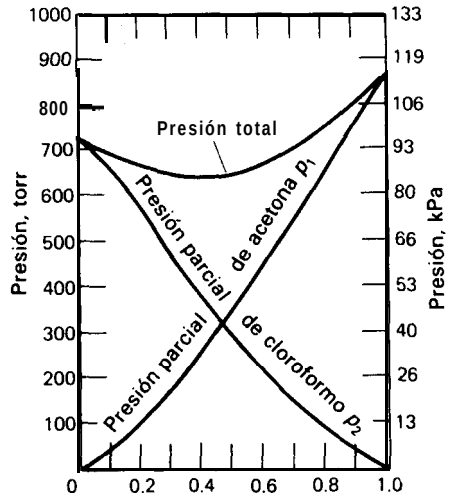
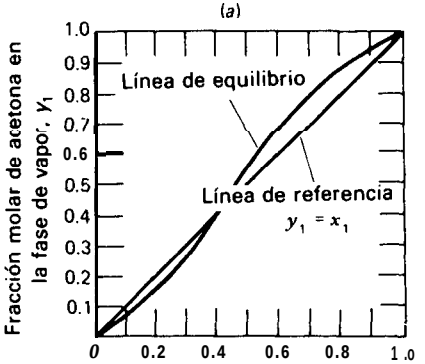


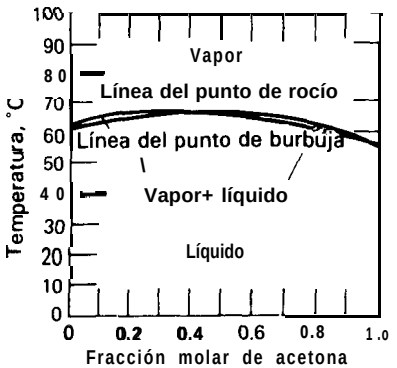
Figura 3.5 Azeótropo de temperatura de ebullición mínima, sistema éter isopropílico-isopropanol. (a) Presiones parcial y total a 70°C. ***(b)*** Equilibrio vapor-líquido a 101 **kPa**. (c) Diagramas de fases a 101 **kPa**. [Adaptados de 0. A. Hougen, K. M. Watson y R. A. Ragatz, ***Principios de los Procesos Químicos,*** *Parte II,* **Editorial** Reverté, Barcelona (1964).]



(*a*)

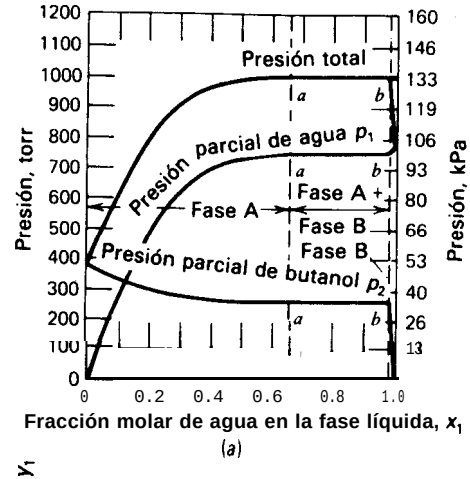


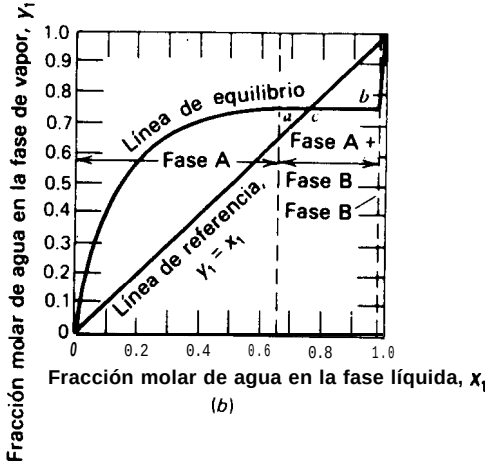
(*b*)



(*c*)

Figura 3.6 Azeótropo de temperatura de ebullición máxima, sistema acetona-cloroformo. (a) Presiones parcial y total a 60°C. ***(b)*** Equilibrio vapor-líquido a 101 kPa. (c) Diagrama de fases a 101 kPa. [Adaptado de 0. A. Hougen, K. M. Watson y R. A. Ragatz, ***Principios de los Procesos Químicos, Parte II,*** Editorial Reverté, Barcelona (1964).]





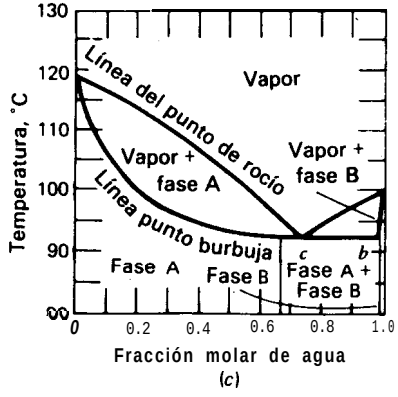


Figura 3.7 Sistema **agua-*n*-butanol** de temperatura de ebullición mínima (dos fases líquidas). **(*a*) Presiones** parcial y total a **100°C.** (b) Equilibrio vapor-líquido a **101 kPa.** (c) Diagrama de fases a 101 **kPa.** [Adaptado de 0. A. Hougen, K. M. Watson y R. A. Ragatz, *Principios de los Procesos Químicos, Parte II,* Editorial Reverté, Barcelona (1964).]

Si solamente existe una fase líquida se dice que la mezcla forma un azeótropo ***homogéneo;*** si hay más de una fase líquida el azeótropo es ***heterogéneo.*** De acuerdo con la regla de las fases, en un sistema de dos componentes a presión constante no pueden coexistir más de dos fases líquidas, mientras que en una mezcla ternaria pueden coexistir con el vapor hasta tres fases densas.

Las Figs. 3.5, 3.6 y 3.7 muestran tres tipos de azeótropos que se encuentran frecuentemente en las mezclas de dos componentes.

Para la mezcla éter isopropílico-isopropanol, de temperatura de ***ebullición mínima,*** Fig. 3.5*a*, la presión total máxima es mayor que la presión de vapor de cualquiera de los componentes. Por tanto, en la destilación la mezcla azeotrópica será el producto de cabeza. El diagrama y-x de la Fig. ***3.56*** muestra que para una mezcla azeotrópica el vapor y el líquido tienen la misma composición. La Fig. 3.5*c* es un diagrama isobárico a 101 kPa, donde el azeótropo, para 78% en moles de éter, hierve a 66°C. En la Fig. 3.5*a*, que representa datos isotérmicos (70°C), el azeótropo, para 123 kPa, contiene 72 moles % de éter.

Para el sistema azeotrópico acetona-cloroformo, de ***temperatura*** de ***ebullición máxima,*** la presión total mínima es inferior a las presiones de vapor de los componentes puros, y en una operación de destilación el azeótropo se concentraría en colas. Los azeótropos ***heterogéneos*** son siempre mezclas de temperatura de ebullición mínima. La región ***u-b*** de la Fig. 3.7*a* es una región de dos fases, donde las presiones parcial y total permanecen constantes mientras que varían las cantidades relativas de las dos fases. El diagrama y-x de la Fig. 3.7*b* muestra una línea horizontal en toda la región inmiscible y el diagrama de fases de la Fig. 3.7*c* presenta una temperatura mínima constante.

Los azeótropos limitan la separación que se puede alcanzar por las técnicas de destilación ordinaria. En algunos casos es posible desplazar el azeótropo modificando suficientemente la presión para "romper" el azeótropo o bien alejarlo de la región en la que se desea efectuar la separación requerida. También hay azeótropos ternarios y presentan la misma barrera para la separación completa que en el caso de los binarios.

La formación de azeótropos en general, y de heteroazeótropos en particular, puede emplearse convenientemente para efectuar separaciones difíciles. Tal como se estudia en el Capítulo 1, en la destilación azeotrópica se añade un ***arrastrador*** (frecuentemente cerca del fondo de la columna) con el fin de separar un componente que se combinará con el agente para formar un azeótropo de temperatura de ebullición mínima y que se recupera entonces como destilado.

La Fig. 3.8 muestra el proceso Keyes[1,2,3] para la obtención de alcohol etílico puro por ***destilación azeotrópica heterogénea.*** El agua y el alcohol etílico forman un azeótropo binario mínimo que contiene 95,6% en peso de alcohol y que hierve a 78,15°C a 101 kPa. Por consiguiente, es imposible obtener alcohol absoluto (Te 78,40°C) por destilación ordinaria. La adición de benceno a la mezcla alcohol-agua da lugar a la formación de un heteroazeótropo ternario de temperatura de ebulli-

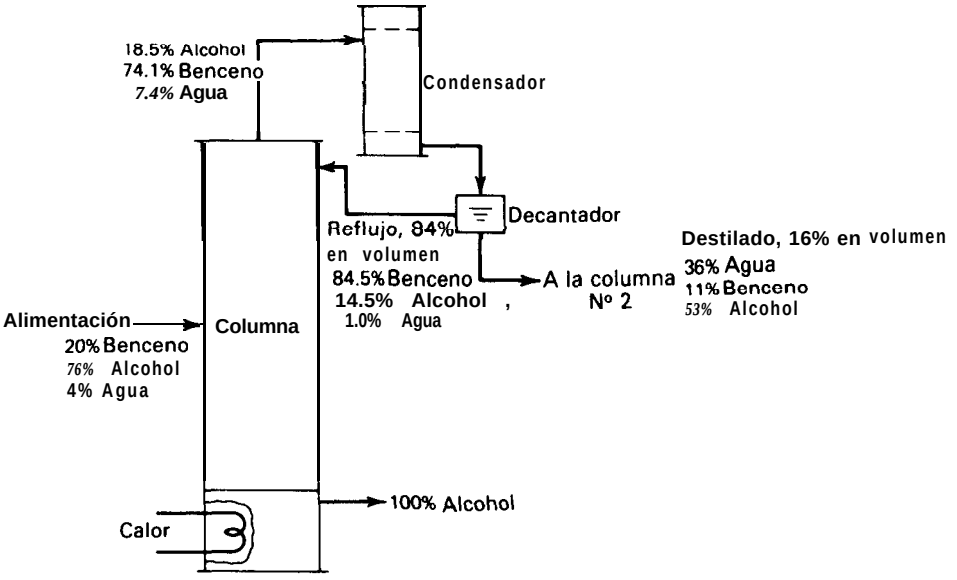


Figura 3.8 Proceso Keyes par la obtención de alcohol absoluto. Todas las composiciones en % en peso.

ción mínima, cuyas composiciones en peso son 18,5% de alcohol, 74,1% de benceno y 7,4% de agua y cuya temperatura de ebullición es 64,85°C. Al condensar, el heteroazeótropo ternario se separa en dos fases líquidas: una capa superior de 14,5% de alcohol, 84,5% de benceno y 1% de agua, y una capa inferior de 53% de alcohol, 11% de benceno y 36% de agua, estando todas las composiciones expresadas en peso. La capa rica en benceno se devuelve como reflujo. La otra capa se trata posteriormente por destilación para recuperar y recircular el alcohol y el benceno. El alcohol absoluto, que tiene una temperatura de ebullición superior a la del azeótropo ternario, se separa por el fondo de la columna. En el Ejemplo 3.7 de este capítulo se presenta un método gráfico para la obtención de un balance de materia para este proceso.

En la ***destilación extractiva,*** que se considera en el Capítulo 1, se añade un disolvente, generalmente cerca de la cabeza de la columna, con el fin de incrementar la volatilidad relativa entre las especies objeto de separación. El disolvente es en general una substancia relativamente polar de elevada temperatura de ebullición, como fenol, anilina o furfural, que se concentran en el fondo de la columna.

3.9 Equilibrio vapor-líquido en sistemas complejos

Los extractos de petróleo y carbón son ejemplos de mezclas tan complejas que no es posible identificar los componentes puros. Las propiedades de vaporización de estas substancias se caracterizan convencionalmente por las normas ASTM (American Society for Testing and Materials) de las curvas de ebullición obtenidas en ensayos de fraccionamiento discontinuo (p. e., ASTM D86, D158, D1160). La Fig. 3.9 es una curva representativa. Alternativamente, se obtienen datos a partir de ensayos más elaborados, incluyendo equilibrio de vaporización súbita o flash (EFV), o temperatura de ebullición verdadera para destilación discontinua (TBP) operando con un gran número de etapas y una elevada relación de reflujo. Si se dispone de cualquiera de las curvas TBP, EFV o ASTM, se pueden predecir las demás.[4,5] Se dispone de técnicas para procesar curvas TBP para caracterizar mezclas complejas, para relacionarlas con pseudocomponentes, y para obtener valores de K para diseñar fraccionadores con el fin de producir combustible para reactores, para motores diesel, nafta ligera, etc.[6]

3.10 Sistemas líquido-líquido. Extracción

Una notación conveniente para clasificar las mezclas empleadas en extracción liquido-líquido es C/N, donde C es el número de componentes y N el número de parejas parcialmente miscibles. Las mezclas 3/1, 3/2 y 3/3 son denominadas por algunos autores como "Tipo I, Tipo II y Tipo III". Una mezcla típica de tres componentes 3/1, con solamente una pareja parcialmente miscible, es furfural-etilenglicol-agua, que se representa en la Fig. 3.10, donde la pareja parcialmente miscible es furfural-agua. En la práctica, el furfural se utiliza como un disolvente para separar el soluto, etilenglicol, a partir de agua. La fase rica en furfural recibe el nombre de

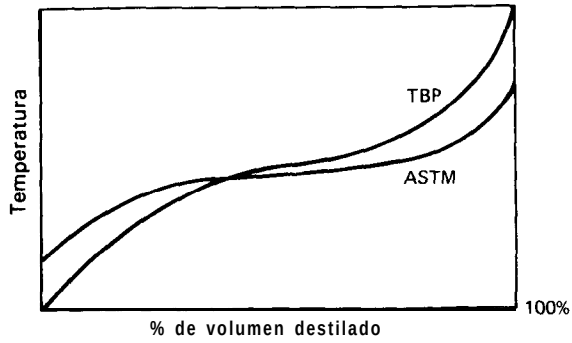


Figura 3.9 Curva típica de destilación.

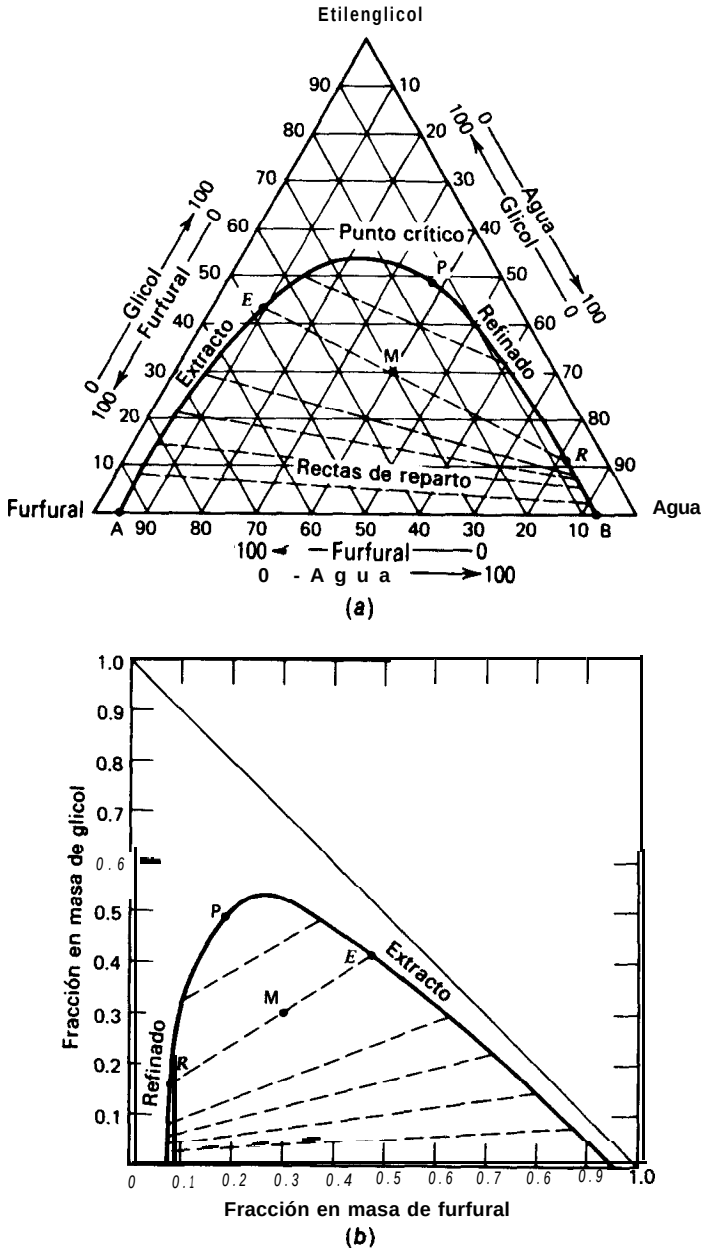
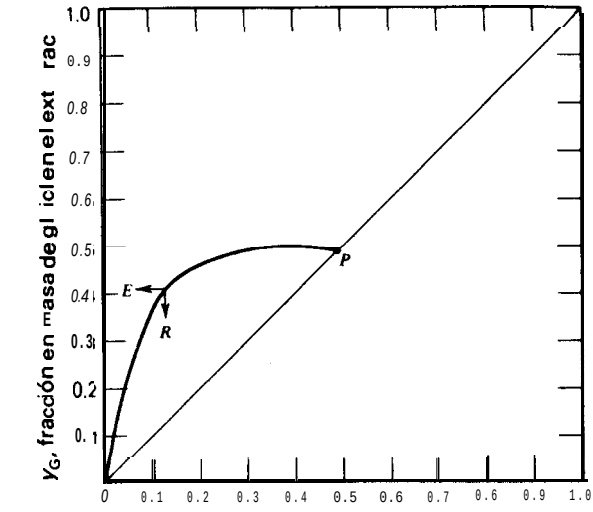


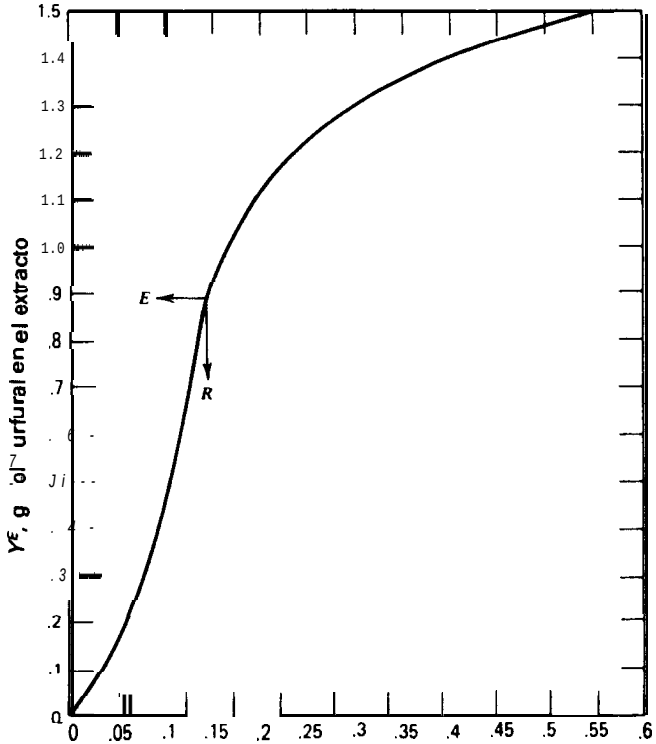
Figura 3.10 Equilibrio líquido-líquido, **etilenglicol-furfural-agua, 25°C, 101 kPa.**



Y_G, fracción en masa de glicol en el extracto

X_G, fracción en masa de glicol en el refinado

(c)

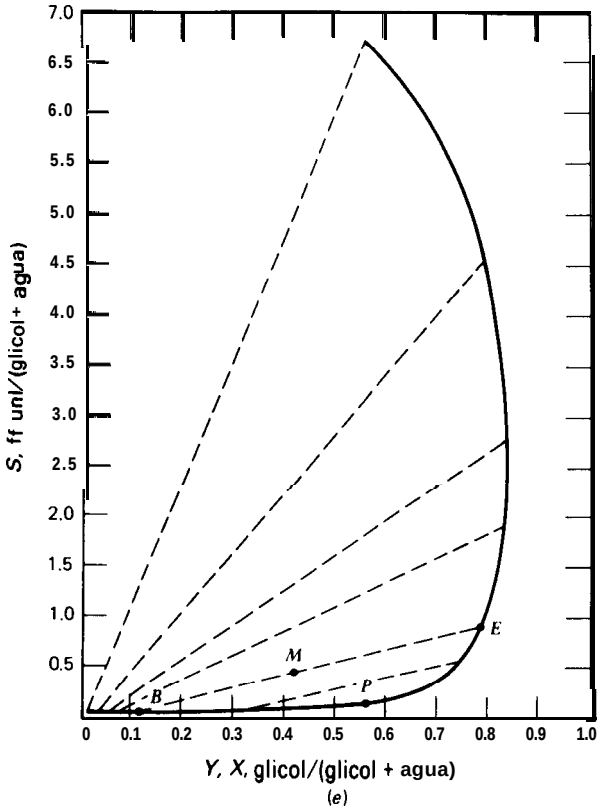


Y^E, g glicol/g furfural en el extracto

X^R, glicol/agua en el refinado

(d)

Figura 3.10 **(Continuación).**



(e)

Figura 3.10 (Continuación).

extracto, y la fase rica en agua el de ***refinado***. La nomenclatura para extracción, lixiviación, absorción y adsorción, contrariamente a lo que ocurre en destilación, presenta el problema de que las concentraciones se expresan de muchas formas diferentes: fracciones de moles, volúmenes o masas; relaciones de masa o de moles; y especiales designaciones "exento de disolvente". En este capítulo se utilizará V para representar la fase de extracto y L para la fase de refinado, así como y y x para representar la concentración de soluto en estas fases. El uso de V y L no implica que la fase de extracto en extracción sea conceptualmente análoga a la fase de vapor en destilación; en vez de esto, lo contrario es más adecuado para muchos fines.

La Fig. 3. 10*a* es la forma más frecuente de presentar datos de equilibrio líquido-líquido en la literatura química. Tal diagrama triangular equilátero tiene la propiedad de que la suma de las longitudes de las perpendiculares trazadas desde un punto interior hasta los lados es igual a la altura del triángulo. Por tanto, cada una

de las perpendiculares representa el porcentaje de los componentes; así, para un punto cualquiera tal como el M, el porcentaje de furfural es simplemente la longitud de la línea perpendicular hasta la base opuesta al vértice correspondiente al furfural puro, que representa furfural 100%.

Los límites de miscibilidad para el binario furfural-agua son A y B. El límite de solubilidad (curva de saturación) AEPRB se obtiene experimentalmente mediante una ***valoración del punto de niebla;*** por ejemplo, se añade agua a una solución (clara) del 50% de furfural y glicol, observándose que la aparición de turbidez debido a la formación de una segunda fase cuando la mezcla contiene 10% en peso de agua, 45% de furfural y 45% de glicol. En la Tabla 3.2 se presentan más datos de miscibilidad.

Tabla 3.2 Datos de equilibrio de miscibilidad, porcentaje en peso: furfural, etilenglicol, agua, **25° C,** 101 **kPa**

Furfural %	Etilenglicol %	Agua %
94.8	***0.0***	5.2
84.4	11.4	4.1
63.1	29.1	7.2
49.4	41.6	9.0
40.6	41.5	11.9
31.8	***50.1***	16.1
23.2	52.9	23.9
20.1	50.6	29.4
10.2	32.2	57.6
9.2	28.1	62.2
1.9	***0.0***	92.1

Para obtener datos con el fin de trazar ***rectas de reparto,*** tales como ER, es necesario preparar una mezcla como la M (30% de glicol, 40% de agua y 30% de furfural), equilibrarla, y posteriormente analizar químicamente las fases de extracto ***E*** y de refinado ***R*** que resultan (41,8% de glicol, 10% de agua, 48,2% de furfural y 11,5% de glicol, 81,5% de agua, 7% de furfural, respectivamente). En el punto P, que recibe el nombre de ***punto crítico,*** las dos fases líquidas tienen composiciones idénticas. Por tanto, las rectas de reparto convergen hacia un punto en el que ambas fases se transforman en una sola. En la Tabla 3.3 se dan datos de rectas de reparto para este sistema.

Cuando hay solubilidad mutua entre dos fases, las variables termodinámicas necesarias para definir el sistema son temperatura, presión y concentraciones de los componentes en cada fase. De acuerdo con la regla de las fases, para un sistema

de tres componentes y dos fases líquidas, hay tres grados de libertad. A temperatura y presión constantes, la especificación de un componente en una cualquiera de las fases es suficiente para definir completamente el estado del sistema.

La Fig. 3.10*b* es una representación del mismo sistema en un diagrama de triángulo rectángulo. En este caso se muestran las concentraciones de dos cualesquiera de los tres componentes (normalmente se utilizan el soluto y el disolvente), obte-

Tabla 3.3 Datos de equilibrio mutuo (rectas de reparto) para furfural-etilenglicol-agua a 25° C, 101 kPa

Glicol en la capa acuosa, peso %	Glicol en la capa de furfural, peso %
49.1	49.1
32.1	48.8
11.5	41.8
7.7	28.9
6.1	21.9
4.8	14.3
2.3	1.3

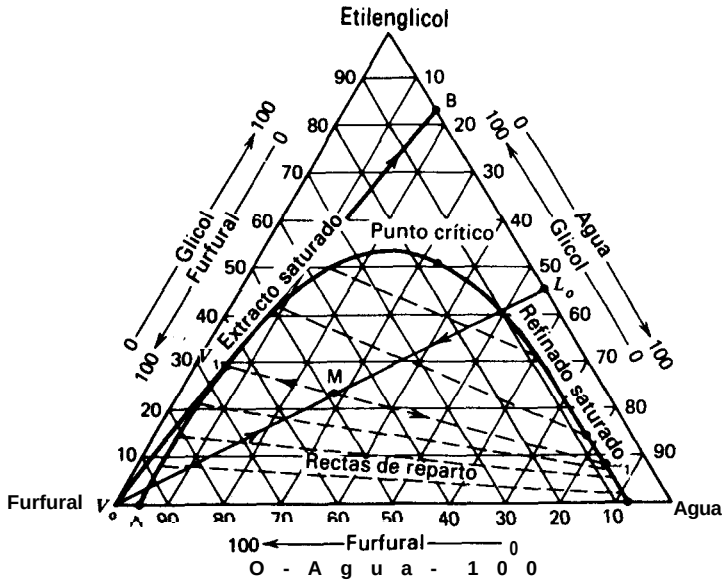


Figura 3.11 Solución al Ejemplo 3.5 (a).

niéndose la concentración del tercero por diferencia. Estos diagramas resultan de lectura más sencilla que los triángulos equiláteros, y las escalas se pueden elegir a voluntad para representar las regiones de interés.

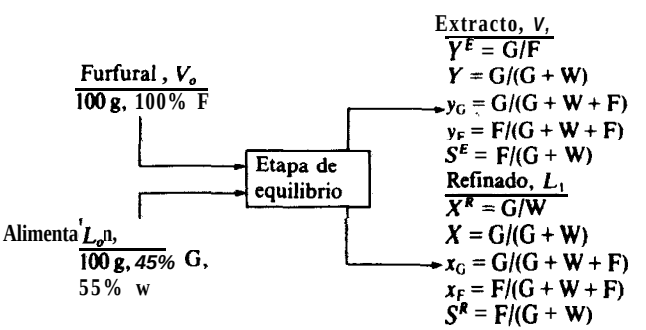
Las Figs. 3. 10*c* y 3.10*d* son representaciones del mismo sistema ternario en función de fracción en peso y relaciones en peso de soluto. En la Fig. 3.1 0*d* la relación de coordenadas para cada punto de la curva es un coeficiente de distribución $K'_{Di} = Y^E_i/X^R_i$. Si K'_D fuese una constante independiente de la concentración, la curva sería una línea recta. Además de otros usos, las curvas x-y o X-Y se pueden utilizar para interpolar rectas de reparto, toda vez que en las representaciones triangulares solamente se puéde incluir un número limitado de las mismas. Debido a esto, los diagramas x-y o X-Y se llaman con frecuencia ***diagramas de distribución.*** Existen muchos más métodos para correlacionar datos de rectas de reparto con fines de interpolación y extrapolación.

En 1906 Janecke[7] sugirió la representación de datos de equilibrio que se muestra en la Fig. 3. 10*e*. Aquí, la masa de disolvente por unidad de masa de mezcla exenta de disolvente, S = furfural/(agua + glicol), se representa como ordenada frente a la concentración, sobre la base de exento de disolvente, de glicol/(agua + glicol) como abscisa. Se pueden utilizar también relaciones en peso o en moles.

Cualesquiera de los cinco diagramas de la Fig. 3.10 (u otros) se pueden utilizar para resolver problemas en los que intervienen balances de materia sometidos a restricciones de equilibrio, como se muestra en los tres próximos ejemplos.

Ejemplo 3.5 **Calcúlese la composición de las fases en equilibrio que se forman cuando** una solución del 45% en peso de glicol (G) y 55% en peso de agua (W) se pone en contacto con su mismo peso de furfural (F) **a 25°C y 101 kPa. Utilícese, si es posible, cada uno de los** cinco diagramas de la Fig. 3.10. **¿Cuál** es la composición de la mezcla glicol-agua que se **obtiene al separar todo el furfural del extracto?**

Solución. **Supongamos una base de 100 g de 45% de alimentación glicol-agua (véase el diagrama del proceso situado a continuación).**



(a) **Por el diagrama del triángulo equilátero, Fig. 3.11.**

Etapa 1. Localizar las dos corrientes de alimentación en los puntos L_o (55% W/45% G) y (100% F) de la Fig. (3. 11).

Etapa 2. Definir M, el punto de mezcla, $M = L_o + V_o = L_1 + V_1$.

Etapa 3. Se aplica la regla de la palanca al diagrama de equilibrio entre fases en el diagrama triangular. Sean x_{ij} las fracciones de masa de la especie i en la corriente de refinado j e y_{ij} la fracción de masa de la especie i en la corriente de extracto j.

Balance del disolvente: $Mx_{F,M} = (L_o + V_o)x_{F,M} = L_o x_{F,L_o} + V_o y_{F,V_o}$

$$\frac{L_o}{V_o} = \frac{y_{F,V_o} - x_{F,M}}{x_{F,M} - x_{F,L}} \qquad (1)$$

Por tanto, los puntos V_o, M y L_o están alineados sobre una recta y, según la regla de la palanca, $L_o/V_o = \overline{V_0M}/\overline{ML_0}$

Etapa 4. Puesto que M está en la región de dos fases, la mezcla se escindirá en la fase de extracto V_1 (27,9% G, 6,5% W, 65,5% F) y la fase de refinado L (8% G, 84% W, 8% F).

Etapa 5. Se aplica la regla de la palanca a V_1, M y L_1, con lo cual $V_1 = \overline{M(L_1M/L_1V_1)} = 145{,}8$ g y $L_1 = 200 - 145{,}8 = 54{,}2$ g.

Etapa 6. La composición del extracto exento de disolvente se obtiene prolongando la línea V_oV_1 hasta el punto B (81,1% G, 18,9% W, 0% F), puesto que esta línea es el lugar geométrico de todas las mezclas que se pueden obtener adicionando o retirando disolvente puro a/o de V_1.

(b) **Por el diagrama del triángulo rectángulo, Fig. 3.12.**

Etapa 1. Localizar las dos corrientes de alimentación L_o, V_o.

Etapa 2. Definir el punto de mezcla $M = L_o + V_o$.

Etapa 3. Como se demostrará en el Ejemplo 3.8, la *regla* de *la palanca* es aplicable a diagramas del triángulo rectángulo, de forma que $\overline{MV_o}/\overline{ML_o} = 1$, y el punto M queda localizado.

Etapa 4. L_1 y V_1 son los extremos de la recta de reparto que pasa por M.

Etapa 5. El extracto, agotado de furfural, corresponde al punto B, y se obtiene prolongando la linea V_1V_o hasta la ordenada correspondiente a cero de furfural.

Los resultados del apartado (b) son idénticos a los del apartado (a).

(c) Por el diagrama x-y, Fig. 3.10c

El balance de materia para el glicol

$$L_o x_{G,L_o} + V_o y_{G,V_o} = 45 = L_1 x_{G,L_1} + V_1 y_{G,V_1} \qquad (2)$$

ha de resolverse simultáneamente con la relación de equilibrio. No es posible realizar esto gráficamente de una forma directa utilizando la Fig. 3.10*c*. Sin embargo, se puede obtener la composición de la corriente de salida por medio de un algoritmo de tanteo.

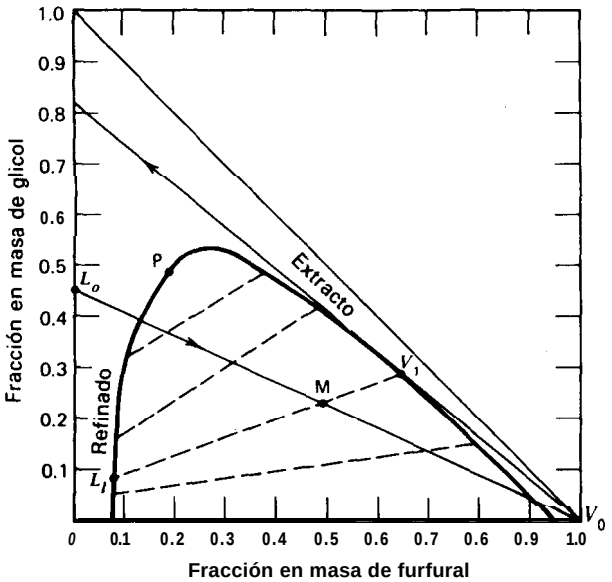


Figura 3.12 Solución al Ejemplo 3.5 (b).

Etapa 1. **Se toma** un valor de y_G, x_G de la Fig. 3.10*c*.

Etapa 2. Se substituyen estos valores en la ecuación que se obtiene combinando (2) con el balance global, $L_1 + V_1 = 200$. Se resuelve para obtener L_1 y V_1.

Etapa 3. Se comprueba si se cumple el balance de furfural (o de agua) utilizando los datos de equilibrio de las Figs. 3.10*a*, 3.10*b* o 3.10*c*. Si no se cumple, se repiten las etapas 1 a 3. Este procedimiento conduce a los mismos resultados que los apartados (a) y (b).

(d) **Por el diagrama Y^E X^R, Fig. 3.10*d*.** Este gráfico tiene las mismas limitaciones que la Fig. 3.10*c* consistentes en que la solución ha de obtenerse por tanteo. Sin embargo, si el disolvente y el portador son totalmente inmiscibles, se pueden utilizar de una forma conveniente los diagramas $Y^E - X^R$. El Ejemplo 3.6 ilustrará la metodología.

(e) Por el diagrama de Janecke, Fig. 3.13.

Etapa 1. La mezcla de alimentación está en $X_o = 0{,}45$. Con la adición de 100 g de furfural, se localiza $M = L_o + V_o$ en $X_M = 0{,}45$. $S_M = 100/100 = 1$.

Etapa 2. Esta mezcla se separa en dos corrientes V_1 y L_1 de coordenadas ($S^E = 1{,}91$, Y = 0,81; $S^R = 0{,}087$, X = 0,087).

Etapa 3. Se toma Z^E = (W + G) en el extracto Z^R = (W + G) en el refinado. Luego se aplican los siguientes balances:

$$\text{Disolvente: } 1.91\,Z^E + 0.087\,Z^R = 100$$

$$\text{Glicol: } 0.81\,Z^E + 0.087\,Z^R = 45$$

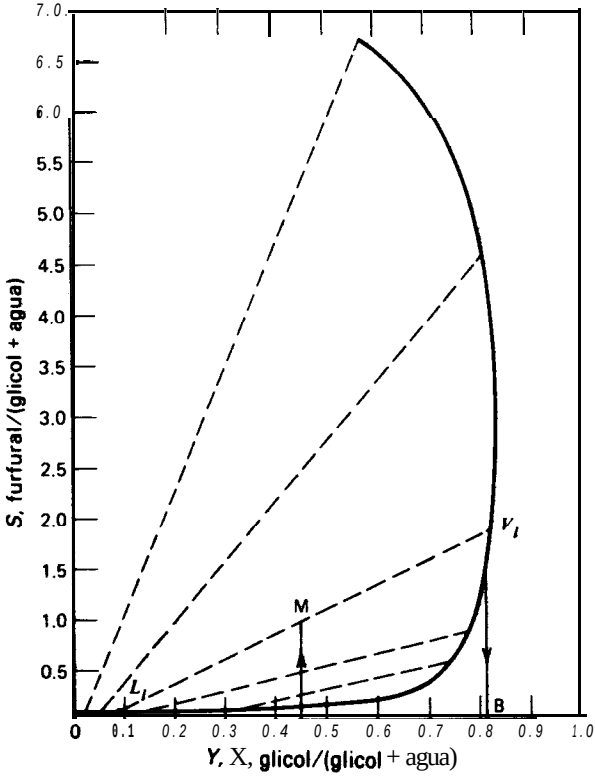


Figura 3.13 Diagrama de Janecke para el Ejemplo 3.5.

Resolviendo se obtiene $Z^E = 50{,}00$, $Z^R = 51{,}72$.

Por tanto, el furfural en el extracto $= (1{,}91)(50{,}00) = 95{,}5$ g, el glicol en el extracto $= (0{,}81)(50{,}00) = 40{,}5$ g, y el agua en el extracto $= 50 - 40{,}5 = 9{,}5$ g.

El extracto total es $(95{,}5 + 40{,}5 + 9{,}5) = 145{,}5$ g, que es casi idéntico al obtenido en el apartado (a). La cantidad y composición del refinado se pueden estimar como anteriormente.

Téngase en cuenta que en el diagrama de Janecke $\overline{MV_1}/\overline{ML_1}$ NO es igual a L_1/V_1, sino que es igual a L_1/V_1 sobre la base de exento de disolvente.

Etapa 4. El punto B, que corresponde a la composición del extracto exento de furfural, se obtiene extrapolando la línea vertical que pasa por V_1 hasta $S = 0$. La mezcla de extracto exento de furfural contiene 81,1% de glicol y 18,9% de agua en peso.

□

Ejemplo 3.6 Como se ha visto en el Ejemplo 1.1, el p-dioxano (D) se puede separar del agua (W) utilizando benceno (B) como disolvente de extracción líquido-líquido. Supongase

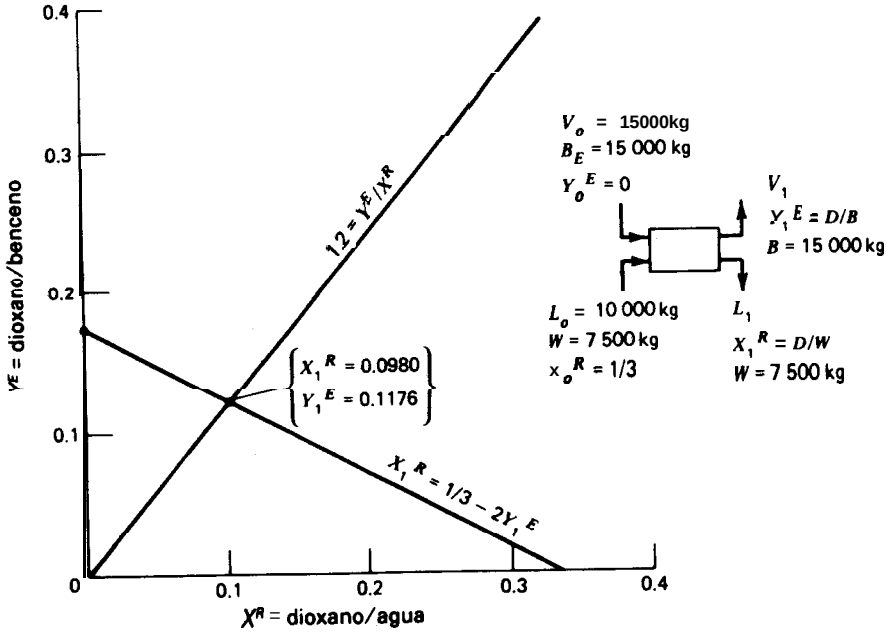


Figura 3.14 **Solución** al Ejemplo 3.6 (a).

como antes un coeficiente de distribución K_D = (masa de D/masa de B)/(masa de D/masa de W) = 1,2, independiente de la composición a 25°C y 101 kPa, que son las condiciones del proceso. El agua y el benceno puede admitirse que son totalmente inmiscibles.

Para este ejemplo, 10 000 kg/h de una disolución del 25% en peso de D en agua se ponen en contacto con 15 000 kg/h de B. ¿Qué porcentaje de extracción se alcanza en (a) en una sola etapa y (b) en dos etapas de flujo cruzado, con el disolvente dividido como en la Fig. 1.14c?

Solución.

(a) Una **sola** etapa de equilibrio. El coeficiente constante de distribución es una línea recta en el diagrama de equilibrio entre fases Y^E-X^R, Fig. 3.14. Un balance de materia para el p-dioxano, en el que B y W son las velocidades de flujo de masa de benceno y agua, es

$$WX_o^R + BY_o^E = WX_1^R + BY_1^E \tag{1}$$

Substituyendo W = 7 500, B = 15 000, X_o^R = 0,333 e Y_o^E = 0, y resolviendo X_1^R, se obtiene

$$X_1^R = \frac{1}{3} - 2Y_1^E \tag{2}$$

La intersección de (2), la ***línea de operación del balance de materia,*** con la línea de equilibrio, sitúa la composición de las corrientes V_1, L1. La fracción de p-dioxano en el refinado es

$$\frac{WX_1^R}{WX_0^R} = \frac{(1/3 - 2Y_1^E)}{X_0^R} = \frac{0.333 - 2(0.1176)}{0.333} = 0.294$$

Por tanto, el porcentaje extraído es del 70,6%, como en el Ejemplo 1.1(a).

(b) **Dos etapas con flujo cruzado.** Se aplica de nuevo la ecuación (1) a la primera etapa con $W = 7\,500$, $B = 7\,500$, $X_o^R = 0{,}333$ e $Y_o^E = 0$. Por tanto, $X_1^R = 1/3 - Y_1^E$, que, en la Fig. 5, corta a la **curva** de equilibrio en $Y_1^E = 0{,}1818$ y $X_1^R = 0{,}1515$.

Para la segunda etapa, se adaptan los subíndices de (1), ya que la ecuación es recursiva, $X_2^R = 0{,}15\,15 - Y_2^E$, reemplazando X_1^R a X_o^R. Por tanto, $X_2^R = 0{,}0689$ e $Y_2^E = 0{,}0826$. El porcentaje extraído es (0,333 - 0,0689)/0,333 = 79,34%.

□

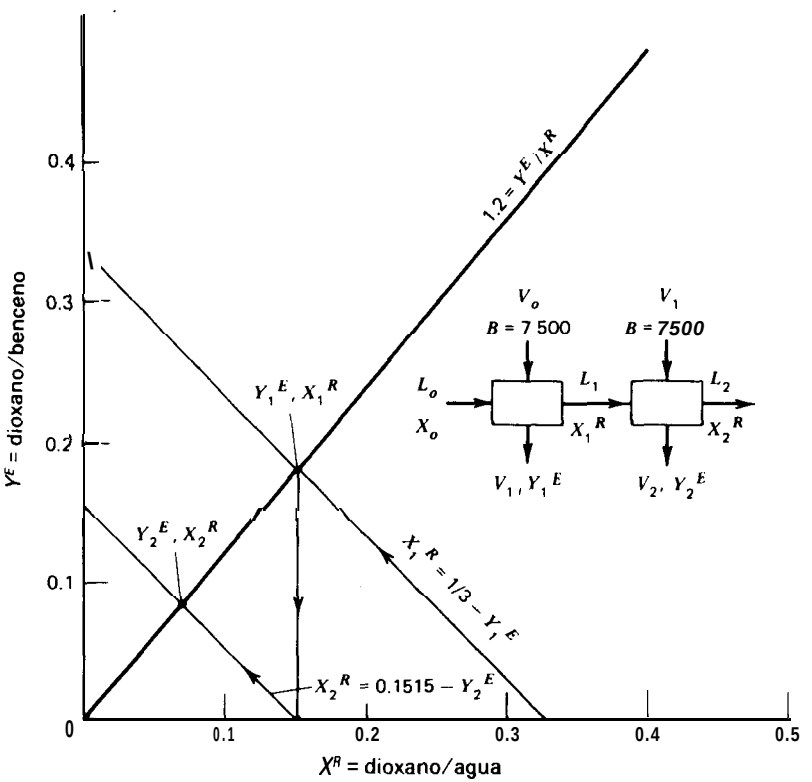


Figura 3.15 Solución al Ejemplo 3.6 (b).

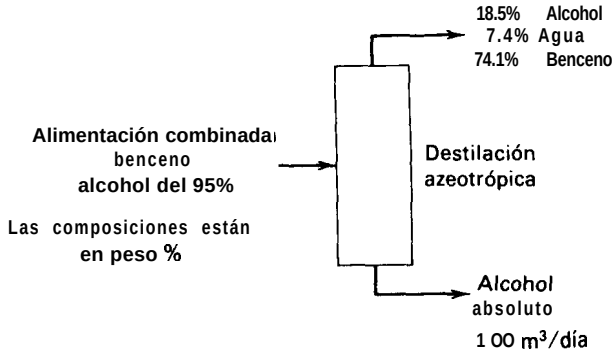


Figura 3.16 Diagrama de flujo del Ejemplo 3.7. Las composiciones están en porcentaje en peso. [Adaptado de E. J. Henley y H. Bieber, *Chemical Engineering Calculations*, McGraw-Hill Book Co., Nueva York, 1959.]

Ejemplo 3.7 En el proceso Keyes (Fig. 3.8) para la obtención de alcohol absoluto a partir de alcohol que contiene 5% en peso de agua, se añade un tercer componente, benceno, a la alimentación de alcohol. El benceno disminuye la volatilidad del alcohol y elimina el agua por cabeza en una mezcla azeotrópica de temperatura de ebullición mínima que contiene 18,5% de alcohol, 7,4% de agua y 74,1% de benceno, en peso. Se han de obtener 100 m^3/día de alcohol absoluto por este proceso, tal como se indica en la Fig. 3.16. Calcúlese el volumen de benceno que debe introducirse como alimentación de la columna. Las densidades relativas del etanol y del benceno son 0,785 y 0,872, respectivamente. El diagrama ternario de fases para las condiciones del proceso se representa en la Fig. 3.17.

Solución. La mezcla de partida está situada sobre la línea DB, puesto que es el lugar geométrico de todas las mezclas que se pueden obtener al añadir benceno a una solución que contiene 95% de alcohol y 5% de agua. Análogamente, la línea $\overline{CE}$ es el lugar geométrico de todos los puntos que representan la adición de alcohol absoluto, que es el producto de cola, a la mezcla del producto de cabeza E (18,5% de alcohol, 7,4% de agua, 74,1% de benceno). El punto G, correspondiente a la intersección de $\overline{CE}$ y $\overline{DB}$, representa la composición de las corrientes de alimentación combinadas, que contiene (aproximadamente) 34% de benceno, 63% de alcohol y 3% de agua. El balance de alcohol, considerando 1 000 g de alcohol absoluto, es

$$0.63\,F = W + 0.185\,D \tag{1}$$

El balance global de materia es

$$F = D + W \tag{2}$$

Combinando (1) y (2) para despejar F, con W = 1 000 g,

$$F = \frac{1000 - 0.185(1000)}{0.630 - 0.185} = 1831\ g$$

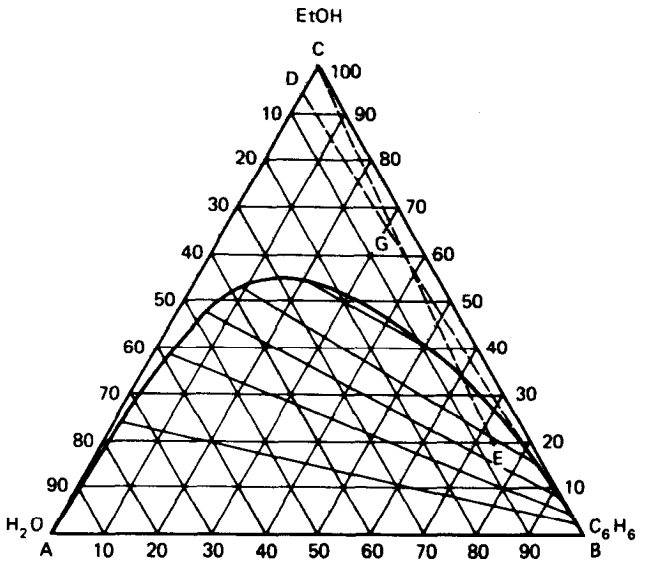


Figura 3.17 Diagrama de fases temario alcohol-benceno-agua, en % en peso, 101 kPa, T = 25°C. (Datos tomados de E. J. Henley y H. Bieber, *Chemical Engineering Calculations,* McGraw-Hill Book Company, Nueva *York,* 1959.)

La masa de benceno en la alimentación combinada es

$$1831(0.34) = 623 \text{ g}$$

La alimentación real de benceno es $(100)(0,785/0,872)(623/1\ 000) = 55,1\ m^3/día.$ □

3.11 Otros diagramas líquido-liquido

En la Fig. 3.18 se muestran algunos de los casos que se presentan con sistemas 3/2. Francis' y Findlay[9] presentan ejemplos de mezclas que producen estas configuraciones. En la Fig. 3.18*a* se forman dos regiones separadas de dos fases, mientras que en la Fig. 3.18*c*, además de las regiones de dos fases, se forma una región RST de tres fases. En la Fig. 3.18*b* las regiones de dos fases se unen. Para una mezcla ternaria, a medida que disminuye la temperatura, el comportamiento de las fases puede cambiar desde 3.18*a* a 3.186 y a 3.18*c*. En las Figs. 3.184 3.186 y 3.18*c*, las pendientes de las rectas de reparto tienen todas el mismo sentido. En algunos sistemas importantes, se presenta ***solutropía,*** con una inversión de la pendiente de las rectas de reparto.

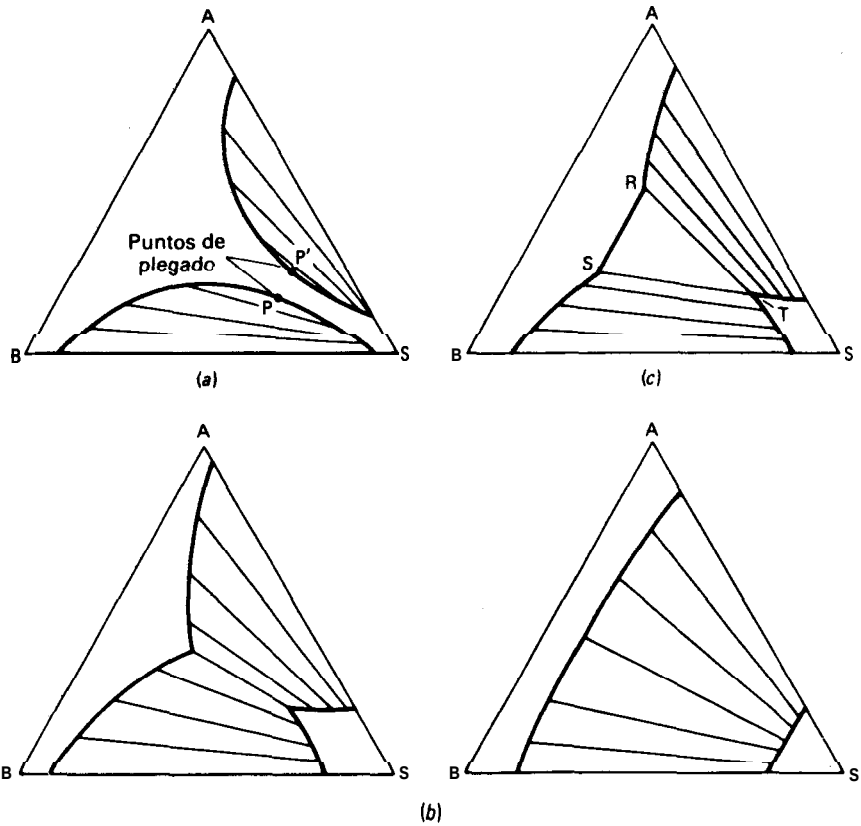


Figura 3.18 Equilibrios para sistemas 3/2. En (*a*) los limites de miscibilidad están separados; en (*b*) los límites de miscibilidad y las rectas de reparto se unifican; en (c) las rectas de reparto no se unifican y se forma una región RST de tres fases.

En algunos procesos de extracción se encuentran mezclas cuaternarias, especialmente cuando se utilizan dos disolventes para extracción fraccionada líquido-líquido. En general, los equilibrios multicomponentes son muy complejos y no existe una forma gráfica compacta de representar los datos. El efecto de la temperatura sobre el equilibrio es muy agudo; la elevación de la temperatura acorta el intervalo de inmiscibilidad.

3.12 Sistemas liquido-sólido. Lixiviación

Desde el punto de vista de la regla de las fases no existe diferencia entre un sistema líquido-líquido o uno sólido-líquido. Por tanto, los datos de equilibrio entre fases

para una mezcla de tres componentes, soluto, sólido y disolvente, a temperatura y presión constantes, se pueden representar en diagramas del triángulo rectángulo o equilátero, x-y, o relación de masa.

Sin embargo, existen grandes diferencias entre el contacto líquido-líquido y sólido-líquido, ya que en este último la difusión en el sólido es tan lenta que rara vez se alcanza en la práctica el verdadero equilibrio. Por otra parte, con frecuencia el escurrido es lento, de forma que rara vez se realiza una completa separación de las* fases en los mezcladores-sedimentadores, que es el tipo de equipo más frecuentemente utilizado en lixiviación. Por consiguiente, es necesario dar un tratamiento más pragmático al diseño del equipo. En vez de utilizar datos termodinámicos del equilibrio para calcular las etapas que se requieren, se usan datos obtenidos a escala de laboratorio o en plantas piloto con un prototipo en el que los tiempos de residencia, el tamaño de las partículas, las condiciones de escurrido y el grado de agitación son tales que los datos se pueden extrapolar al equipo de lixiviación a toda escala. Por consiguiente, las eficacias de las etapas están ya incluidas en los llamados diagramas de equilibrio. Por otra parte, en vez de fases en equilibrio hay una solución que sobrenada, ***o flujo superior,*** en equilibrio con una solución que impregna a la fase sólida decantada ***o flujo inferior.***

Si (1) el portador sólido es totalmente inerte y no es disuelto ni arrastrado por el disolvente, (2) el soluto es infinitamente soluble en el disolvente, y (3) se deja suficiente tiempo de contacto para permitir que el disolvente penetre totalmente en el soluto, existen condiciones ideales de lixiviación y los diagramas de equilibrio entre fases serán como el que se muestra en la Fig. 3.19*a*. En este caso se emplea la siguiente nomenclatura:

X_s = soluto/(disolvente + soluto) en el efluente del flujo superior
Y_s = soluto/(disolvente + soluto) en el flujo inferior de sólidos o suspensión
Y_I = inertes/(soluto + disolvente)
Y = fracción de masa del disolvente
x = fracción de masa del soluto

En la Fig. 3.19*a*, $Y_s = X_s$ ya que las soluciones de equilibrio tanto en el flujo superior como en el inferior tienen la misma composición. Por otra parte, $Y_I = 0$ en el flujo superior cuando la decantación es completa y el portador no es soluble en el disolvente. En el diagrama x-y, la línea $\overline{AB}$ correspondiente al flujo inferior es paralela a la línea $\overline{FD}$ del flujo superior, y las rectas de reparto extrapoladas (p.e., FE) pasan por el origen (100% de inerte).

En la lixiviación no ideal, Fig. 3.19*b*, las rectas de reparto se inclinan hacia la derecha, indicando que el soluto se concentra más en el flujo inferior, bien debido a la solubilidad de equilibrio o a una lixiviación incompleta (siendo esto último más probable cuando el soluto y el disolvente son completamente miscibles). Además, la curva CD no coincide con el eje $Y_I = 0$, indicando que el portador es par-

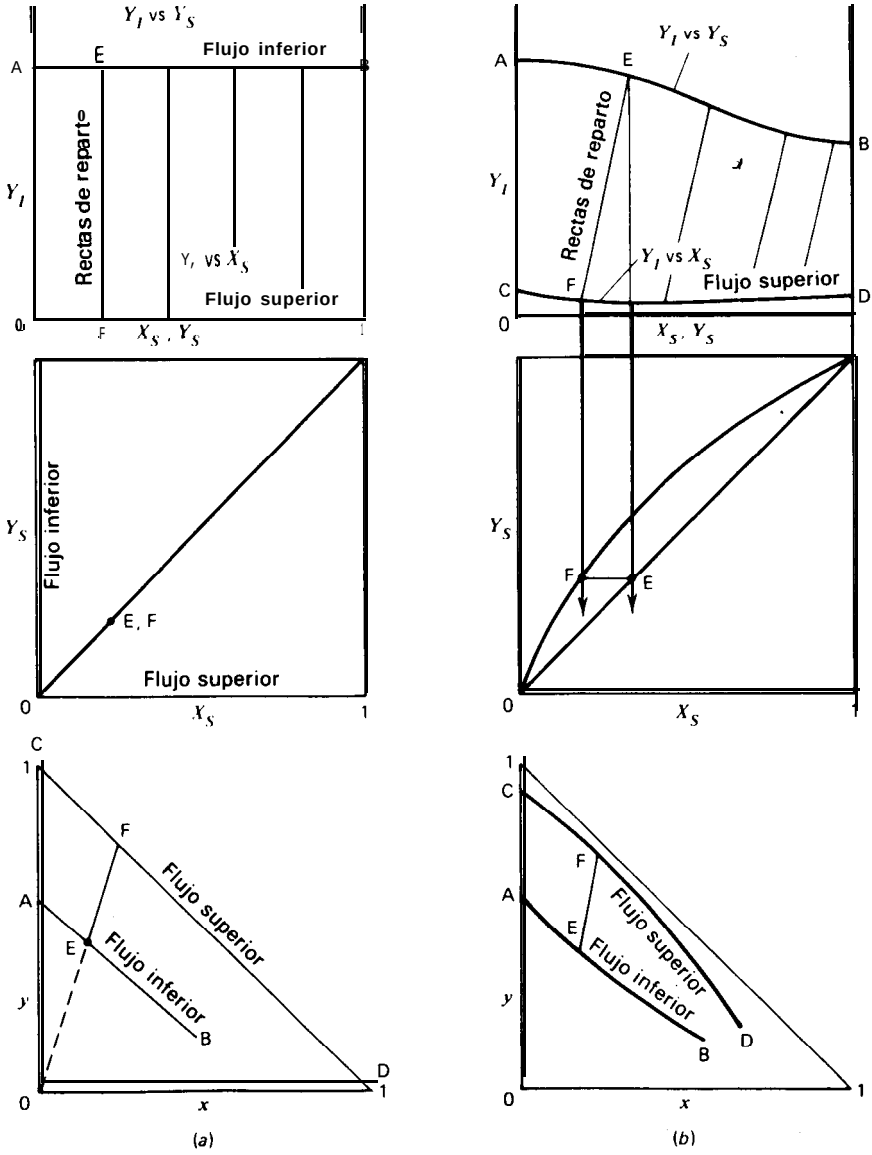


Figura 3.19 Condiciones de flujo inferior-flujo superior para lixiviación. (a) Condiciones de lixiviación ideal. *(b)* Condiciones de lixiviación no ideal.

cialmente miscible o que la sedimentación es incompleta. En el diagrama del triángulo rectángulo, la recta de reparto FE no se extrapola hasta $y = 0$.

Si la solubilidad del soluto en el disolvente es limitada, la curva AEB del flujo inferior descenderá cortando a la abscisa antes de $X_s = 1$, y la curva Y_s-X_s sería vertical en dicho punto.

La construcción de la línea del balance de materia en diagramas sólido-líquido depende en forma crítica de las coordenadas utilizadas para representar los datos experimentales. En el ejemplo que sigue se dan fracciones de masa x-y en el diagrama del triángulo rectángulo, sin solubilidad de los inertes en el flujo superior y con flujo inferior constante, de forma que se aplican los diagramas del tipo que se

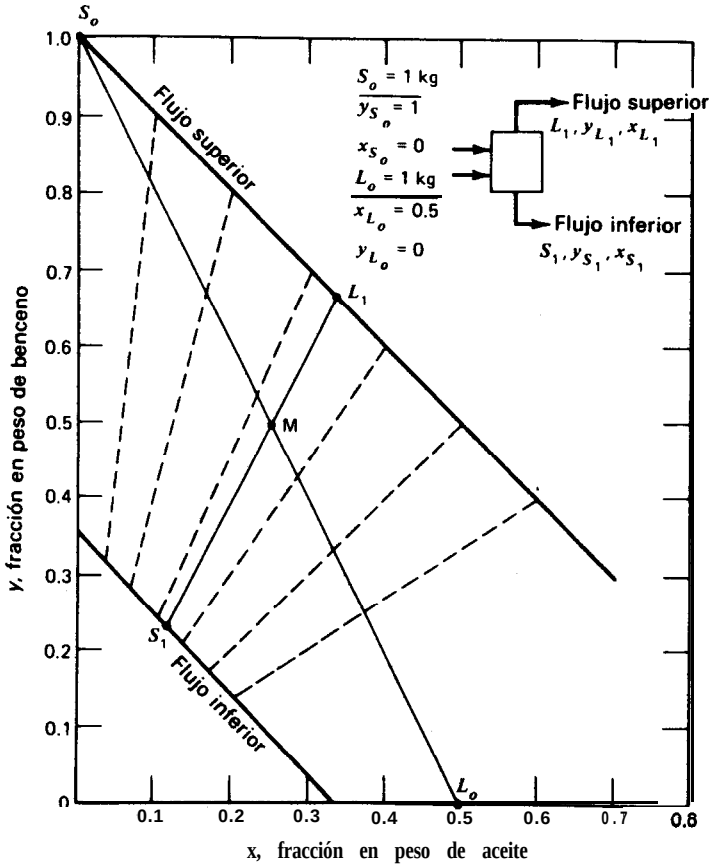


Figura 3.20 Datos experimentales para la lixiviación de aceite de soja con benceno. (Modificado de W. L. Badpr y J. T. Banchero, *Introduction to Chem. Engr.*. McGraw-Hill Book Co., New York, © 1955, p. 347.)

muestra en la Fig. 3.19*a*. Sin embargo, el método de resolución sería idéntico si los diagramas fuesen como en de la Fig. 3.19*b*.

Ejemplo 3.8 A partir de los datos experimentales para la extracción de aceite de las semillas de soja con benceno, que se representan en la Fig. 3.20, calcúlense las composiciones efluentes si un kg de benceno puro se mezcla con harina que contiene 50% en peso de aceite. ¿Cuáles son los valores de los flujos superior e inferior que salen del extractor? ¿Qué porcentaje de aceite se recupera en el flujo superior de benceno?

Solución.

Etapa 1. Se localizan las dos alimentaciones L_o en $y_{Lo} = 0$, $x_{Lo} = 0{,}5$ y S_o en $y_{So} = 1$, $x_S = 0$.

Etapa 2. Se define el punto de mezcla M = L_o + S,, expresando las variables en kg.

Etapa 3. Se aplica la regla de la palanca, efectuando un balance de aceite

$$Mx_M = (L_o + S_o)x_M = L_o x_{L_o} + S_o x_{S_o}$$

$$\frac{L_o}{S_o} = \frac{x_{S_o} - x_M}{x_M - x_{L_o}} \qquad (1)$$

o un balance de disolvente

$$My, = (L_o + S_o)y_M = L_o y_{L_o} + S_o y_{S_o}$$

$$\frac{L_o}{S_o} = \frac{y_{S_o} - y_M}{y_M - y_{L_o}} \qquad (2)$$

El punto M ha de estar situado sobre la línea recta que une S_o y $L_,$. Por tanto, según (1) y (2), $L_o/S_o = \overline{S_oM}/\overline{ML_o}$.

Etapa 4. La mezcla M está en la región de dos fases y se escinde en dos corrientes de equilibrio L_1, para y = 0,667, x = 0,333, y S_1, para y = 0,222, x = 0,111.

Etapa 5. Puesto que $L_1 + S_1 = M$, la relación $L_1/M = \overline{MS_1}/\overline{L_1S_1}$, de forma que $L_, = 1{,}25$ kg y $S_1 = 2{,}00 - 1{,}25 = 0{,}75$ kg. El flujo inferior consta de 0,50 kg de sólido y 0,25 kg de solución impregnando al sólido.

Etapa 6. Los resultados se confirman mediante un balance de disolvente

$$L_1 y_{L_1} + S_1 y_{S_1} = L_o y_{L_o} + S_o y_{S_o}$$

$$1.25(0.667) + 0.75(0.222) = 1.00 \text{ kg de benceno}$$

Etapa 7. El porcentaje de recuperación de aceite = $(L_1 x_{L_1}/L_o x_{L_o})$ 100 = [(1,25)(0,333)/(1,0)(0,5)] 100 = 83,25%.

cl

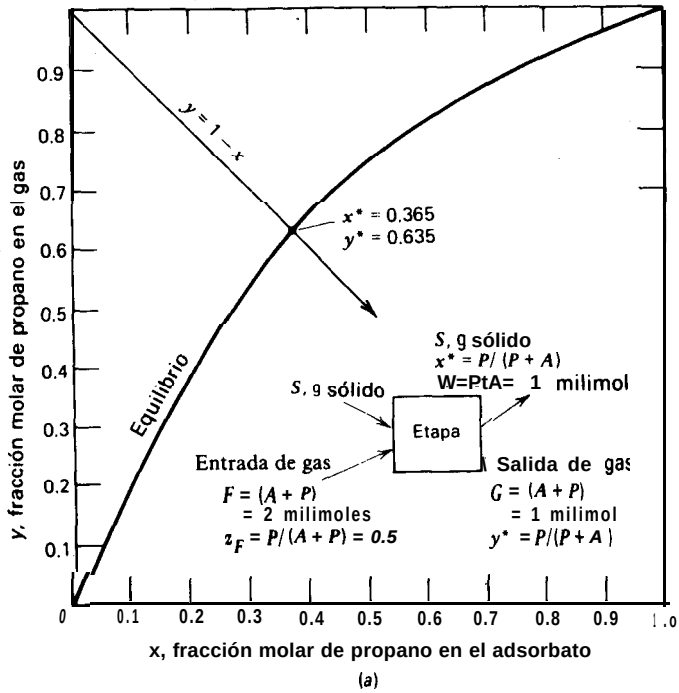
3.13 Adsorción e intercambio de ion

Los procedimientos de cálculo para adsorción e intercambio de ion sólo difieren en los detalles de los de extracción líquido-líquido, ya que una resina de intercambio de ion o un adsorbente juegan un papel análogo al del disolvente en extracción. Todas las coordenadas que se han utilizado para representar los equilibrios disolvente-soluto o líquido-vapor se pueden utilizar para representar los estados de equilibrio entre fases sólido-líquido o sólido-gas de tres componentes. Para el caso de adsorción de gases, los equilibrios son generalmente función de la presión y la temperatura, y dan lugar a diagramas como los de la Fig. 3.21, que representa el sistema propano-propileno-gel de sílice.

También se pueden construir diagramas de equilibrio de triángulos rectángulo o equilátero, pero generalmente no resultan útiles debido a que el porcentaje de gas adsorbido es con frecuencia tan pequeño que las rectas de reparto y el eje del adsorbente están muy próximos y la lectura se hace difícil. Puesto que la Fig. 3.21 representa un sistema ternario de dos fases, solamente es preciso especificar tres variables para satisfacer la regla de las fases. Si la fracción molar de propano en una mezcla gaseosa binaria en equilibrio con el gas adsorbido a 101 kPa y 25°C es 0,635, todas las demás magnitudes que describen el estado de equilibrio quedan fijadas. Según la Fig. 3.21, la fracción molar de propano en el adsorbato ha de ser 0,365 (el hecho de que estos dos números sumen la unidad es una coincidencia). La concentración de adsorbato sobre el adsorbente de gel de sílice es también una variable dependiente y resulta ser 1,99 a partir de la Fig. 3.21*b*. La relación 0,365/0,635 puede considerarse como un factor de separación análogo al valor K en destilación o al coeficiente de distribución en extracción. También se puede definir un factor análogo a la volatilidad relativa para la adsorción de propileno con respecto a propano. Para este ejemplo es $(1 - 0{,}365)(0{,}635)/[(1 - 0{,}635)/(0{,}365)]$, o sea, 3,03, que es mucho mayor que la volatilidad relativa para destilación. Sin embargo, la separación de propano y propileno por adsorción no se utiliza ampliamente.

Lo mismo que el diagrama T-x-y, contiene más información que el diagrama x-y; en la Fig. 3.216 se representa un parámetro adicional que no aparece en la Fig. 3.21*a*. En el Ejemplo 3.9 se muestra cómo se puede utilizar la Fig. 3.21*a* para efectuar el cálculo de etapas de equilibrio, utilizándose la Fig. 3.21*b* para obtener información auxiliar. También son posibles soluciones alternativas utilizando solamente la Fig. 3.216. Por otra parte, se podrían utilizar diagramas de relaciones en moles o en peso, realizando solamente ligeros reajustes en las formulaciones de los balances de materia.

Los datos de equilibrio y los balances de materia en adsorción líquido-sólido y en intercambio de ion se tratan en una forma completamente análoga a los sistemas gas-sólido. En el Capítulo 8 se incluye un ejemplo de un cálculo de diseño de un intercambiador de iones líquido-sólido.



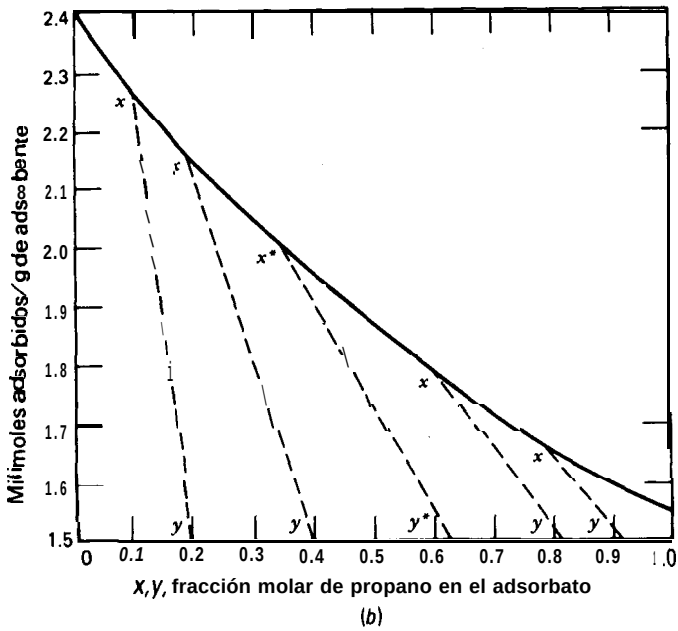


Figura 3.21 Equilibrio de adsorción a 25°C y 101 kPa de propano y propileno sobre gel de sílice. [Adaptado de **W. K.** Lewis, E. R. Gilliland, B. Chertow y W. H. Hoffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1153 (1950).]

Ejemplo 3.9 El propileno (A) y el propano (P), que son difíciles de separar por destilación, se han separado a escala industrial por adsorción preferencial del propileno sobre gel de sílice (S), cuyos datos de equilibrio a 25°C y 101 kPa se muestran en la Fig. 3.21.

Dos milimoles de un gas que contiene 50% en moles de propano se equilibran con gel de sílice a 25°C y 101 kPa. A partir de medidas manométricas se observa que se ha adsorbido un milimol de gas. ¿Cuál es la concentración de propano en el gas y en el adsorbato, y cuántos gramos de gel de sílice se han utilizado?

Solución. Una representación gráfica del proceso se incluye en la Fig. 3.21, donde W = milimoles de adsorbato, G = milimoles de gas que quedan, y z_F = fracción molar de propano en la alimentación.

El balance molar de propano es

$$Fz_F = Wx^* + Gy^* \qquad (1)$$

Con $F = 2$, $z_F = 0{,}5$, $W = 1$ y G = 1, (1) se transforma en $1 = x^* + y^*$.

La curva de operación (balance de materia) $y^* = 1 - x^*$, que corresponde al lugar geométrico de todas las soluciones de las ecuaciones del balance de materia, se muestra en la Fig. 3.21*a*. Corta a la curva de equilibrio en $x^* = 0{,}365$, $y^* = 0{,}635$. Según la Fig. 3.216, en el punto x^* hay 1,99 milimoles de adsorbato/g de adsorbente; por tanto habrá 1,0/1,99 = 0,5025 g de gel de sílice en el sistema.

c l

3.14 Sistemas gas-líquido. Absorción y ley de Henry

Cuando un líquido S se utiliza para absorber un gas A contenido en una mezcla gaseosa A + B, las variables termodinámicas para una sola etapa de equilibrio son P, T, x_A, x_B, xs, y_A, y_B e y_S. Hay tres grados de libertad; por tanto, si se especifican las tres variables P, T e y_A, todas las demás variables quedan determinadas y se pue-

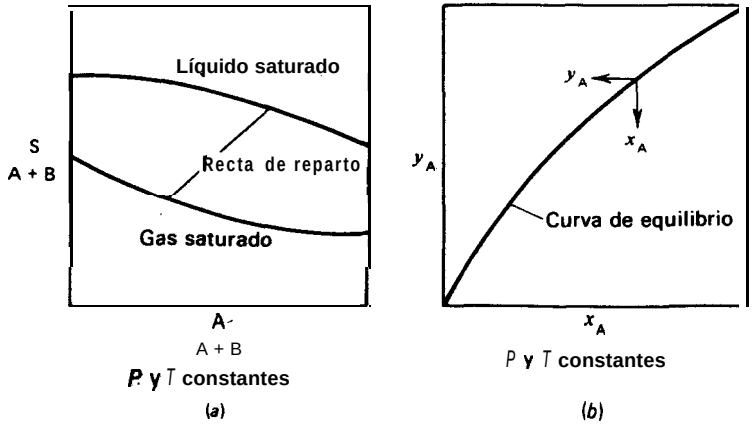


Figura 3.22 Diagrama de equilibrio entre fases gas-líquido.

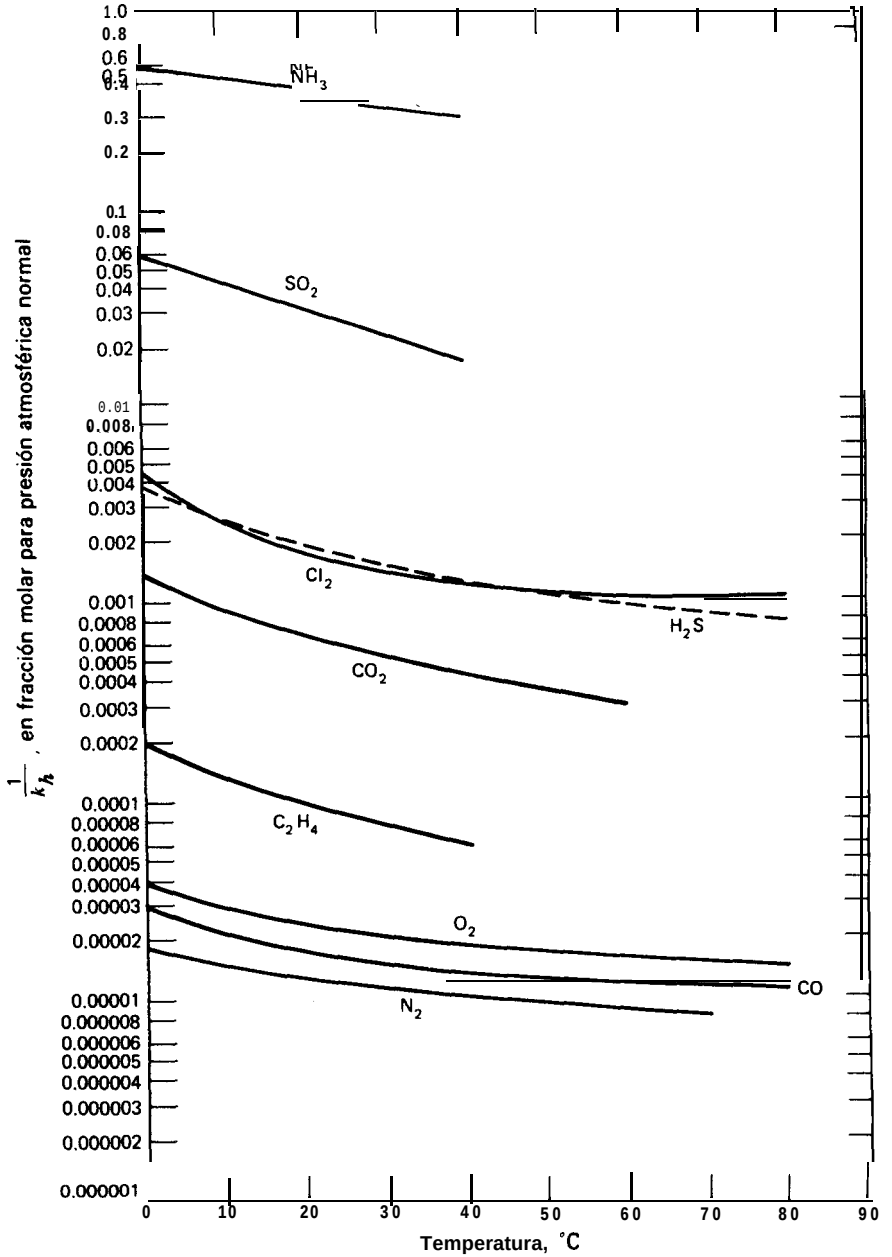


Figura 3.23 Constante de la ley de Henry para gases en agua. [Adaptado de A. X. Schmidt y H. L List, Material *ond Energy* Balances, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. ©, 1962.1

den construir diagramas de equilibrio como los de las Figs. 3.22*a* y 3.22*b*. Si el disolvente S tiene una presión de vapor despreciable y el gas portador es insoluble en S, las únicas variables que permanecen son P, T, x_A e y_A, y la Fig. 3.22*a* carece de valor.

Cuando la cantidad de gas que se disuelve en el líquido es relativamente pequeña, con frecuencia se puede admitir con suficiente exactitud una relación lineal para el equilibrio. Una expresión lineal de este tipo es la ley de Henry, $p_A = k_h x_A$, donde p_A es la presión parcial del gas A sobre la solución, x_A es la fracción molar de A en la solución y k_h es una constante. En la Fig. 3.23 se representan constantes de la ley de Henry en función de la temperatura para diversos gases disueltos en agua. Los dos ejemplos que siguen ilustran los procedimientos de cálculo cuando es aplicable la ley de Henry y cuando no.

Ejemplo 3.10 La DuPont Company's Nitro West Virginia Ammonia Plant, que está localizada en la base de una montaña de 300 pies (91,44 m), utilizó un sistema singular de absorción para eliminar el subproducto CO_2. El CO_2 se absorbía en agua a una presión parcial de CO_2 de 10 psi (68,8 kPa) por encima de la que se requiere para elevar el agua hasta la cima de la montaña. El CO_2 se venteaba después a la atmósfera en la cima de la montaña, y el agua se recirculaba en la forma que se indica en la Fig. 3.24. A 25°C, calcúlese la cantidad de agua que se requiere para eliminar 1 000 ft^3 (28,31 m^3) de COz en condiciones normales.

Solución. Base: 1 000 ft^3 (28,31 m^3) de CO_2 a 0°C y 1 atm en condiciones normales. Según la Fig. 3.23 el inverso de la constante de la ley de Henry para el COz a 25°C es 6×10^{-4} fracción molar/atm. La presión de CO_2 en el absorbedor (en la base de la montaña) es

$$p_{CO_2} = \frac{\text{---}}{14.7} + \frac{300 \text{ ft } H_2O}{34 \text{ ft } H_2O/\text{atm}} = 9.50 \text{ atm} = 960 \text{ kPa}$$

Para esta presión parcial, la concentración de equilibrio del CO_2 en agua es

$$x_{CO_2} = 9.50(6 \times 10^{-4}) = 5.7 \times 10^{-3} \text{ fracción molar de } CO_2$$

La relación correspondiente entre el COz disuelto y el agua es

$$\frac{5.7 \times 10^{-3}}{1 - 5.7 \times 10^{-3}} = 5.73 \times 10^{-3} \text{ moles } CO_2/\text{moles } H_2O$$

Los moles totales de gas a absorber son

$$\frac{1\,000 \text{ ft}^3}{359 \text{ ft}^3/\text{mol-lb (en CN)}} = \frac{1000}{359} = 2{,}79 \text{ lbmol}$$

o bien

$$(2.79)(44)(0.454) = 55.73 \text{ kg}$$

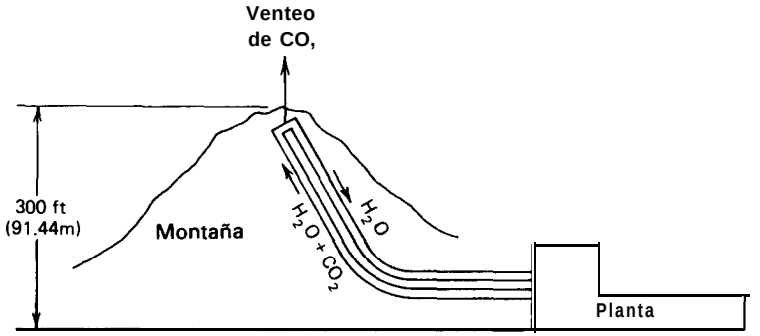


Figura 3.24 Diagrama de flujo para el Ejemplo 3.10.

Suponiendo que todo el CO_2 absorbido se desorbe en la cima de la montaña, los moles de agua que se necesitan son

$$2.79/(5.73 \times 10^{-3}) = 485 \text{ lbmoles} = 8730 \text{ lb} = 3963 \text{ kg}$$

Si se tiene en cuenta que la presión en la cima de la montaña es 101 kPa de forma que no se desorbe todo el CO2, se necesitan 4 446 kg (9 810 Ib) de agua.

c l

Ejemplo 3.11 La presión parcial del amoníaco en las mezclas de amoníaco-aire en equilibrio con sus soluciones acuosas a 25°C se dan en la Tabla 3.4. Utilizando estos datos y despreciando tanto la presión de vapor del agua como la solubilidad del aire en agua, constrúyase un diagrama de equilibrio a 101 kPa tomando como coordenadas las relaciones molares Y_A = moles de NH_3/mol de aire y X_A = moles de NH_3/mol de H_2O. En lo sucesivo se suprimirá el subíndice A para el amoníaco.

(a) Si 10 moles de gas, de composición Y = 0,3, se ponen en contacto con 10 moles de unà solución de composición X = 0,1, ¿cuál será la composición de las fases en equilibrio que resultan? El proceso es isotérmico y a la presión atmosférica.

Tabla 3.4 Presiones parciales de amoniaco sobre soluciones amoniaco-agua a 20° C

Presión parcial de NH_3, kPa	g NH_3/g H_2O
4.23	0.05
9.28	0.10
15.2	0.15
22.1	0.20
30.3	0.25

Fuente. Datos tomados de *Chemical Engineers Handbook, 4th* ed., R. H. Perry, C. H. Chilton, and S. D. Kirkpatrick, Eds., McGraw-Hill Book Co., New York, 1963, p. 14-4.

Tabla 3.5 Datos Y-X para amoniaco-agua a 20 °C

Y, Moles NH_3/Mol de aire	X, Moles NH_3/Mol de H_2O
0.044	0.053
0.101	0.106
0.176	0.159
0.279	0.212
0.426	0.265

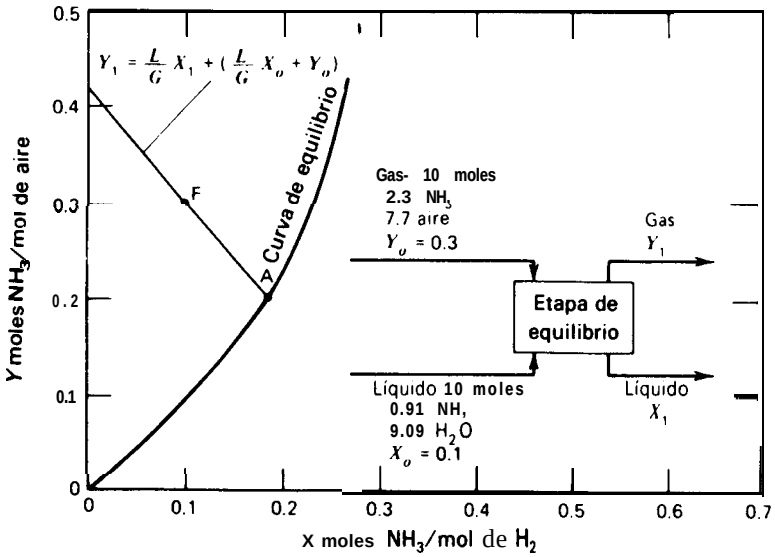


Figura 3.25 Datos de equilibrio para aire-NH_3-H_2O a 20°C y 1 atm.

Solución. Los datos de la Tabla 3.4 se han recalculado en función de relaciones molares en la Tabla 3.5 y se representan en la Fig. 3.25.

Moles de NH_3 en el gas que entra $= 10(Y/(1+Y) = 10(0,3/1,3) = 2,3$

Moles de amoníaco en el líquido que entra $= 10(X/(1+X) = 10(0,1/1,1) = 0,91$

Un balance molar de materia para amoníaco aplicado a la etapa de equilibrio es

$$GY_o + LX_o = GY_1 + LX_1 \qquad (1)$$

donde G = moles de aire y L = moles de agua. Por tanto, G = 10 - 2,3 = 7,7 moles y L = 10 - 0,91 = 9,09 moles.

Despejando Y_1 de (1) se obtiene

$$Y_1 = -\frac{L}{G}X_1 + \left(\frac{L}{G}X_o + Y_o\right) \quad (2)$$

Esta relación del balance de materia es la ecuación de una recta de pendiente WC = 9,09/7,7 = 1.19 y ordenada en el origen $(L/G)(X_o) + Y_o = 0,42$.

La intersección de esta línea del balance de materia con la curva de equilibrio, según se muestra en la Fig. 3.25, da la composición de las fases gaseosa y líquida que abandonan la etapa $Y_1 = 0,195$, $X_1 = 0,19$. Este resultado se puede comprobar mediante un balance de NH_3, puesto que la cantidad de NH_3 que sale (0,195)(7,70) t (0,19)(9,09) = 3,21, es igual a la cantidad total de amoníaco que entra.

Es importante observar que (2), la línea del balance de materia, es el lugar geométrico de todas las parejas de corrientes que circulan; por tanto, X_o, Y_o (punto F) también están situados sobre esta linea de operación.

□

3.15 Variables diferentes de la concentración

Hasta ahora se han considerado los diagramas de equilibrio entre fases en función de *T, P* y concentraciones; sin embargo, en vez de éstas se pueden utilizar otras funciones termodinámicas. Por ejemplo, en los métodos gráficos para destilación, a veces resulta conveniente operar en función de la entalpía en vez de la temperatura, ya que el diagrama puede entonces utilizarse para mostrar la adición o retirada de calor, así como también los cambios de composición.

La Fig. 3.26 es un diagrama entalpía-composición para el sistema *n*-hexano-*n*-octano a presión constante. A continuación se presenta un ejemplo ilustrativo de la construcción y utilidad de este diagrama.

Ejemplo 3.12

(a) Utilizando los datos termodinámicos de la Tabla 3.6 y los datos del equilibrio líquido-vapor del Ejemplo 3.1, constrúyase un diagrama entalpía-composición (H-y. h-x) para el sistema n-hexano&octano a 101 kPa de presión total, siendo H_V la entalpía del vapor y H_L la entalpía del líquido.

(b) Resuélvase el apartado (b) del Ejemplo 3.1, suponiendo que el líquido está inicialmente a 100°F (37,8°C). Calcúlese la energía comunicada por mol en cada caso.

(c) Calcúlese la energía que se requiere para vaporizar 60 moles % de una mezcla inicialmente a 100°F(37,8°C) con una fracción molar 0,2 de n-hexano.

Solución. Base: 1 mol-lb (0,454 kmol) de hexano-octano.

(a) En la Tabla 3.7 se relacionan los datos del equilibrio líquido-vapor a 101 kPa tomados del Ejemplo 3.1. Las correspondientes entalpías del líquido y el vapor saturado de la Tabla 3.7 se han obtenido convirtiendo los datos de la Tabla 3.6 y utilizando los pesos moleculares 86,2 y 114,2.

Por ejemplo, los datos para 200°F **(93,3°C),** suponiendo que no hay calor de mezcla (solución ideal), se calculan como sigue:

$$H_L = (0.377)(117)(86.2) + (1.0 - 0.377)(109)(114.2)$$
$$= 11{,}557 \text{ Btu/lbmol } (2.686 \times 10^7 \text{ J/ kmol})$$
$$H_V = (0.773)(253)(86.2) + (1.0 - 0.773)(248)(114.2)$$
$$= 23{,}287 \text{ Btu/lbmol } (5.413 \times 10^7 \text{ J/kgmol})$$

Las entalpías para el líquido subenfriado y el vapor sobrecalentado se obtienen de forma análoga. Por ejemplo, la entalpía de una mezcla equimolar de un líquido subenfriado a 100°F **(37,8°C)** se calcula en la forma siguiente utilizando datos de la Tabla 3.6

$$H_L = (0.5)(55.5)(86.2) + (0.5)(52)(114.2)$$
$$= 5361 \text{ Btu/lbmol } (1.246 \times 10^7 \text{ J/kmol})$$

Tabla 3.6 Datos de entalpía para *n*-hexano/*n*-octano a 101 kPa. Origen de entalpía: $H_L = 0$ @0°F

	Entalpía, Btu/lb			
	n-Hexano		*n*-Octano	
T, °F	H_L	H_V	H_L	H_V
100	55.5	210	57	203
125	70.5	220	65	214
150	85	230.5	80	225
175	loo.5	241	95	237
200	117	253	109	248
225	133	266	125	260
250	150	278	140	272.5
275	167	290.5	157.5	285
300	185	303	173	298

Fuente. Datos de J. B. Maxwell, ***Data Book on Hydrocarbons,*** D. Van Nostrand Co., New York, 1950, pp. 103. 105.

A partir de los datos calculados de entalpía para el líquido subenfriado, el líquido saturado, el vapor saturado y el vapor sobrecalentado, se construye la Fig. 3.26.

(b) El camino $\overline{AB}$ de la Fig. 3.26 representa el calentamiento de 1 mol de líquido, con una fracción molar 0,3 de hexano, hasta que se alcanza el punto de ebullición a 210°F **(98,9°C).** El calor añadido es = 12 413 - 5 991 = 6 422 Btu/lbmol(1,497 X 10' J/kmol).

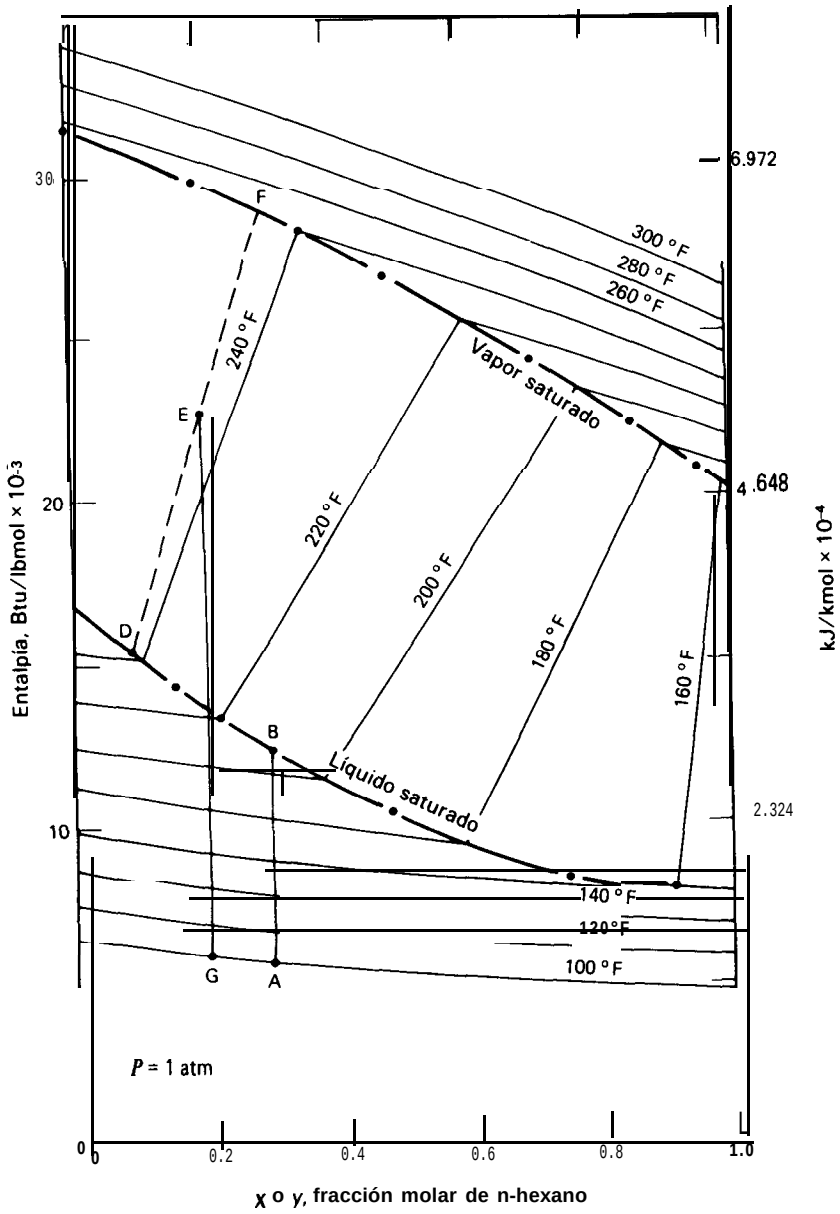


Figura **3.26 Diagrama entalpía-concentración para *n*-hexano/*n*-octano. Solución del** Ejemplo **3.12.**

Tabla 3.7 Datos tabulados *H-y*, H-x para *n*-hexano/n-octano a 101 kPa.

	Fracciones molares de n-Hexano		Entalpía de mezcla, Btu/lbmol	
T, °F	x	y	H_L	H_v
155.7	1.0	1.0	7,586	20,085
160	0.917	0.986	8,030	20,309
170	0.743	0.947	8,198	20.940
180	0.600	0.900	9.794	21,642
190	0.481	0.842	10,665	22,433
200	0.377	0.773	ll.557	23,287
210	0.295	0.693	12.413	24.286
220	0.215	0.592	13.309	25,432
230	0.151	0.476	14,193	36.709
240	0.099	0.342	15.064	28.140
250	0.045	0.178	15,850	29,845
258.2	0.0	0.0	16.559	31,405

(c) El camino $\overline{GE}$ de la Fig. 3.26 representa el calentamiento de l lbmol (0,454 kmol) de líquido hasta que se vaporizan 60 moles % de líquido. Los extremos de la línea $\overline{DEF}$ son fracciones molares de líquido y vapor en equilibrio. Calor comunicado = 22 900 - 6 164 = 16 736 Btu/lbmol (3,890 $\times 10^7$ kmol)

c l

Referencias bibliográficas

1. Keyes, D. B., *Ind. Eng. Chem.*, 21, 998–1001 (1929).
2. Keyes. D. B., U.S. Pat. 1,676,735, June 10, 1928.
3. Schreve, *N., Chemical Process Industries*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1945, 659.
4. Edmister, W. C., and K. K. Okamoto. *Petroleum Refiner*, *38*, (8), 117– 129 (1959).
5. Edmister. W. C., and K. K. Okamoto, *Petroleum Refiner*, *38*, (4), *271-280* (1959).
6. Taylor, D. L., and W. C. Edmister, *AIChE J.*, *17*, 1324–1329 (1971).
7. Janecke. E., Z. *Anorg. Allg. Chem.*. 51, 132–157 (1906).
8. Francis, A. W.. *Liquid-Liquid Equilibriums*, Interscience Publishing Co., New York, 1963.
9. Findlay, A., *Phase Rule.* Dover Publications, New York, 1951.

Problemas

3.1 Una mezcla líquida que contiene 25 moles % de benceno y 75 moles % de alcohol etílico, cuyos componentes son miscibles en todas las proporciones, se calienta a la presión constante de 1 atm (101,3 kPa, 760 torr) desde 60°C hasta 90°C.

(a) ¿A qué temperatura comienza la vaporización?
(b) ¿Cuál es la composición de la primera burbuja de vapor en equilibrio que se forma?
(c) ¿Cuál es la composición del líquido residual cuando se han evaporado 25 moles %? Supóngase que todo el vapor formado se retiene dentro del aparato y está completamente mezclado y en equilibrio con el líquido residual.
(d) Repítase el apartado (a) para una nueva vaporización de 90 moles %.
(e) Repítase el apartado (d) si, después que se han vaporizado 25 moles % como en el apartado (c), se separa el vapor formado y se vaporizan 35 moles % adicionales por la misma técnica utilizada en el apartado (c).
(f) Represéntese la temperatura frente al porcentaje vaporizado para los apartados (d) y (e).

Utilícense los datos de presión de vapor que se dan más abajo, juntamente con las leyes de Raoult y Dalton, para construir el diagrama T-x-y, y compárese éste y los resultados obtenidos en los apartados (a) y (f) con el que resulta a partir de los datos experimentales *T-x-y*. ¿Qué conclusión deduce?

Datos de presión de vapor

Presión de vapor, torr	20	40	60	100	200	400	760
Etanol, °C	8	19.0	26.0	34.9	48.4	63.5	78.4
Benceno. °C	-2.6	7.6	15.4	26.1	42.2	60.6	80.1

Datos experimentales *T-x-y* para benceno-alcohol etílico a 1 atm

Temperatura, °C	la.4	77.5	75	72.5	70	6a.5	67.1	68.5	72.5	75	7l.5	80.1
Moles % de benceno en el vapor	0	7.5	28	42	54	60	68	13	82	88	95	100
Moles % de benceno en el líquido	0	1.5	5	12	22	31	68	81	91	95	98	loo

3.2 Repítase el Ejemplo 3.2 para las siguientes mezclas líquidas a 50°C:

(a) 50 moles % de benceno y 50 moles % de agua
(b) 50 moles % de tolueno y 50 moles % de agua
(c) 40 moles % de benceno, 40 moles % de tolueno y 20 moles % de agua

3.3 Una mezcla gaseosa de 75 moles % de agua y 25 moles % de n-octano, a la presión de 133,3 kPa (1 000 torr) se enfría, desde 136°C, en condiciones de equilibrio a presión constante.

(a) ¿Cuál es la composición de la primera gota de condensado?
(b) ¿Cuál es la composición y la temperatura de la última parte de vapor que condensa? Supóngase que el agua y -el n-octano son líquidos inmiscibles.

3.4 El ácido esteárico ha de ser arrastrado con vapor de agua a 200°C en un destilador de calentamiento directo, térmicamente aislado para evitar la condensación. El vapor de agua se introduce dentro del ácido fundido en forma de pequeñas burbujas, y la presión parcial del ácido en el vapor que sale del destilador es el 70% de la presión de vapor del ácido esteárico puro a 200°C. Constrúyase una representación gráfica de los kilogramos de ácido destilado por kilogramo de vapor consumido en función de la presión total, descendente desde 101,3 kPa hasta 3,3 kPa, a 200°C. La presión de vapor del ácido esteárico a 200°C es 0,40 kPa.

3.5 La volatilidad relativa, α, del benceno con respecto al tolueno a 1 atm es 2,5. Constrúyase un diagrama x-y para este sistema a 1 atm. Repítase la construcción utilizando datos de la presión de vapor del benceno del Problema 3.1 y para el tolueno los que se indican más abajo, así como las leyes de Raoult y Dalton. Constrúyase también el diagrama T-x-y.

(a) Un líquido que contiene 70 moles % de benceno y 30 moles % de tolueno se calienta a 1 atm hasta que se evaporan 25 moles % del líquido original. Determínese la temperatura. Se separan entonces mecánicamente las fases y se condensa el vapor. Determínese la composición del vapor condensado y del líquido residual.

(b) Calcúlense y represéntense los valores de K en función de la temperatura a 1 atm.

Presiones de vapor del tolueno

Presión de vapor, torr	20	40	60	loo	200	400	760	1520
Temperatura, °C	*18.4*	*31.8*	*40.3*	*51.9*	*69.5*	*89.5*	*110.6*	*136*

3.6 En las tablas que se acompañan se dan las presiones de vapor del tolueno y del n-heptano.

Presiones de vapor del n-heptano

Presión de vapor, torr	20	*40*	*60*	100	*200*	*400*	*760*	*1520*
Temperatura, °C	*9.5*	*22.3*	*30.6*	*41.8*	*58.7*	*78.0*	*98.4*	*124*

(a) Represéntese el diagrama de equilibrio x-y para este sistema a 1 atm utilizando las leyes de Raoult y Dalton.

(b) Represéntese la curva T-x del punto de burbuja a 1 atm.

(c) Represéntense los valores de α y de K frente a la temperatura.

(d) Repítase el apartado (a) utilizando la media aritmética de los valores de α, calculada a partir de los dos valores extremos.

(e) Compare sus diagramas x-y y T-x-y con los datos experimentales de Steinhauser y White [*Ind. Eng. Chem.*, 41, 2912 (1949)] que aparecen en la página siguiente.

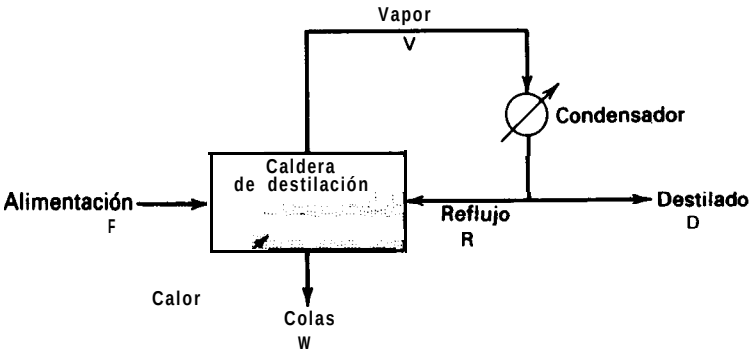
3.7 Una alimentación, F = 40, de líquido saturado que contiene 50 moles % de A en B se introduce de forma continua en el aparato que se representa en la figura. El condensado procedente del condensador se divide en dos mitades, una de las cuales se devuelve a la caldera de destilación.

Datos del equilibrio vapor-liquido para *n*-heptano/tolueno a 1 atm

$x_{n\text{-heptano}}$	$y_{n\text{-heptano}}$	T, °C
0.025	0.048	110.75
0.129	0.205	106.80
0.250	0.349	104.50
0.354	0.454	102.95
0.497	0.577	101.35
0.692	0.742	99.73
0.843	0.864	98.90
0.940	0.948	98.50
0.994	0.993	98.35

(a) Si se suministra calor de tal forma que $W = 3D$ y $\alpha = 2$, ¿cuál sera la composición de los productos de cabeza y cola?
(b) Si se modifica la operación de forma que no retorne condensado a la caldera de destilación y, como antes $W = 3D$, ¿cuál será la composición de los productos?

$$\alpha = \text{volatilidad relativa} = \frac{P^s_A}{P^s_B} = \frac{y_A x_B}{x_A y_B}$$



3.8 Más adelante se presentan datos del equilibrio vapor-líquido para mezclas de agua e isopropanol a 1 atm (101,3 kPa, 760 torr).

(a) Constrúyanse diagramas *T-x-y* y *x-y*.
(b) Cuando una solución que contiene 40 moles % de isopropanol se vaporiza lentamente, ¿cuál será la composición del vapor inicial que se forma?
(c) Si esta misma mezcla del 40% se calienta bajo condiciones de equilibrio hasta que se vaporiza el 75% en moles, ¿cuáles serán las composiciones del vapor y el líquido producidos?

Equilibrio vapor-líquido para isopropanol y agua

T, °C	x	*Y*
93.00	1.18	21.95
89.75	3.22	32.41
84.02	8.41	46.20
83.85	9.10	47.06
82.12	19.78	52.42
81.64	28.68	53.44
81.25	34.96	55.16
80.62	45.25	59.26
80.32	60.30	64.22
80.16	67.94	68.21
80.21	68.10	68.26
80.28	76.93	74.21
80.66	85.67	82.70
81.51	94.42	91.60

Notas: Todas las composiciones están en moles % de isopropanol
Composición del azeótropo: x = y = 68,54%
Temperatura de ebullición del azeótropo: 80,22°
Temperatura de ebullición del isopropanol puro: 82.5 °C

(d) Calcúlense los valores de K y α a 80°C y 89°C.
(e) Compare sus respuestas de las Partes (a), (b) y (c) con las obtenidas a partir de los diagramas *T*-*x*-*y* y x-y basados en las leyes de Raoult y Dalton así como en los siguientes datos de presión de vapor.

Presiones de vapor de isopropanol y agua

Presión de vapor, Torr	200	400	760
Isopropanol, °C	66.8	82	97.8
Agua, °C	66.5	83	100

3.9 Cuarenta y cinco kilogramos de una disolución que contiene 0,3 de fracción en peso de etilenglicol en agua ha de extraerse con furfural. Utilizando las Figs. 3. 10*a* y 3. 10*e*, calcúlese:

(a) La cantidad mínima de disolvente
(b) La cantidad máxima de disolvente
(c) Los pesos de extracto y refinado, exentos de disolvente, para 45 kilogramos de disolvente así como el porcentaje de glicol extraído.
(d) La pureza máxima posible del glicol en el extracto final y la pureza máxima del agua en el refinado para una etapa de equilibrio.

3.10 Demuéstrese que en un diagrama triangular, en el que cada vértice representa un componente puro, la composición del sistema en un punto interior cualquiera del triángulo es proporcional a la respectiva longitud perpendicular trazada desde el punto hasta el lado del triángulo opuesto al vértice considerado. Para la demostración no es necesario suponer un caso especial (por ejemplo, un triángulo rectángulo 0 equilátero).

3.11 Una mezcla de cloroformo ($CHCl_3$) y ácido acético a 18°C y 1 atm (101,3 kPa) ha de extraerse con agua para recuperar el ácido.

(a) Cuarenta y cinco kilogramos de una mezcla que contiene 35% en peso de $CHCl_3$ y 65% en peso de ácido se tratan con 22,75 kg de agua a 18°C en una extracción discontinua de una sola etapa. ¿Cuáles serán las composiciones y pesos de las capas de extracto y de refinado que se forman?

(b) Si la capa de refinado procedente del tratamiento anterior se extrae nuevamente con la mitad de su peso en agua, ¿cuáles serán las composiciones y pesos de las nuevas capas?

(c) Si se separa todo el agua de esta capa final de refinado, ¿cuál será su composición?

Resuélvase el problema utilizando los siguientes datos de equilibrio para construir uno o más de los tipos de diagramas de la Fig. 3.10.

Datos de equilibrio líquido-líquido para $CHCL_3$-H_2O-CH_3COOH a 18° C y 1 atm

Fase pesada (peso %)			Fase ligera (peso %)		
$CHCl_3$	H_2O	CH_3COOH	$CHCl_3$	H_2O	CH_3COOH
99.01	0.99	0.00	0.84	99.16	0.00
91.85	1.38	6.77	1.21	13.69	25.10
80.00	2.28	17.72	7.30	48.58	44.12
70.13	4.12	25.75	15.11	34.71	50.18
67.15	5.20	27.65	18.33	31.11	50.56
59.99	7.93	32.08	25.20	25.39	49.4
55.81	9.58	34.61	28.85	23.28	41.87

3.12 Se utiliza éter isopropílico (E) para separar ácido acético (A) contenido en agua (W). A continuación se dan los datos de equilibrio líquido-líquido a 25°C y 1 atm (101,3 kPa).

(a) Cien kilogramos de una disolución del 30% en peso de A en W se ponen en contacto con 120 kg de éter en una etapa de equilibrio. ¿Cuáles son las composiciones y pesos del extracto y el refinado que resultan? ¿Cuál sería la concentración de ácido en el extracto (fase rica en éter) si se eliminase todo el éter?

(b) Una mezcla que contiene 52 kg de A y 48 kg de W se pone en contacto con 40 kg de E en cada una de tres etapas con flujo cruzado. ¿Cuáles son las composiciones y cantidades del refinado?

Datos de equilibrio líquido-líquido para ácido acético (A), agua (W) e isopropiléter (E) a 25 °C y 1 atm

Capa rica en agua			Capa rica en éter		
Peso% de A	Peso% de W	Peso% de E	Peso% de A	Peso% de W	Peso% de E
1.41	97.1	1.49	0.37	0.73	98.9
2.89	95.5	1.61	0.79	0.81	98.4
6.42	91.7	1.88	1.93	0.97	97.1
13.30	84.4	2.3	4.82	1.88	93.3
25.50	71.1	3.4	11.4	3.9	84.7
36.70	58.9	4.4	21.6	6.9	71.5
45.30	45.1	9.6	31.1	10.8	58.1
46.40	37.1	16.5	36.2	15.1	48.7

3.13 En su estado natural, el circonio, que es un importante material de construcción para reactores nucleares, se encuentra asociado con hafnio, que tiene una sección eficaz de captura de neutrones anormalmente elevada y es preciso separarlo antes de que pueda utilizarse el circonio. Se hace referencia al diagrama de flujo que se incluye para un proceso propuesto de extracción líquido-líquido en el que se utiliza fosfato de tributilo (TBP) como disolvente para la separación de hafnio a partir de circonio. [R. P. Cox, H. C. Peterson y C. H. Beyer, *Ind. Eng. Chem., 50* (2), *141* (1958).]

Un litro por hora de NHO_3 5,10 N que contiene 127 gramos por litro de óxidos de hafnio y circonio disueltos se introducen como alimentación en la etapa 5 de una unidad de extracción de 14 etapas. La alimentación contiene 22 000 ppm de Hf. El TBP fresco entra en la etapa 14 mientras que el agua **de lavado se introduce en la etapa 1. El refinado se** retira **de la etapa 14 mientras que la fase de extracto orgánico que se retira en la etapa 1 va a una unidad de stripping. La operación de stripping consta de un contacto simple entre agua fresca y la fase orgánica. En la tabla que se presenta en la página siguiente figuran los valores experimentales obtenidos por Cox y colaboradores. (a) Utilícese esta tabla para realizar un balance de materia completo del proceso. (b) Compruebe la consistencia de los datos de tantas formas como le sea posible. (c) ¿Cuál es la ventaja de operar el extractor de esta manera? ¿Recomendaría el uso de todas las etapas?**

3.14 Repítase el Ejemplo 3.8 para cada una de las siguientes variantes.

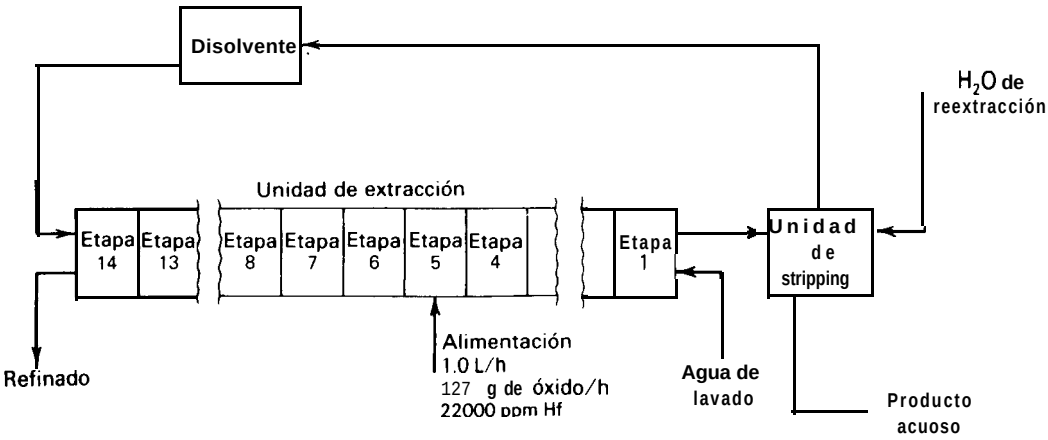
(a) Dos kilogramos de benceno puro se mezclan con 1 **kg** de harina que contiene 50% en peso de aceite.

(b) Un kilogramo de benceno puro se mezcla con 1 kg **de** harina que contiene 25% en peso de aceite.

Análisis por etapas de la operación del mezclador-sedimentador

Etapa	Fase orgánica			Fase acuosa		
	g de óxido/litro	N HNO_3	$\frac{Hf}{Zr}(100)$	g de óxido/litro	N HNO_3	$\frac{Hf}{Zr}(100)$
1	22 2	1.95	<0.010	17.5	5.21	<0.010
2	29.3	2.02	<0.010	275	5.30	<0.010
3	7 1.4	203	<0.010	33.5	5 46	<0.010
4	31.8	2.03	0.043	34.9	5.46	0 24
5	32.2	2.03	0 ll	52.8	5.15	3.6
6	21.1	199	0.60	30.8	5.15	6.8
7	13.7	1.93	027	19.9	5.05	9.8
8	7 66	1 89	1.9	II.6	4.97	20
9	4.14	1.86	4.8	8.06	4.97	36
10	1.98	1.83	10	5.32	4.75	67
II	1.03	1.77	23	3.71	4.52	110
12	0.66	1.68	32	3.14	4.12	140
13	0.46	1.50	42	2.99	3.49	130
14	0 29	1.18	28	3.54	2.56	72
Stripper		0.65		76.4	3.96	<0.01

[Tomado de R. P. Cox, H. C. Peterson, y C. H. Beyer, *Ind. Eng. Chem., 50* (2), 141 (1958).]
(El problema 3.13 está adaptado de E. J. Henley *y* H. Bieber, *Chemical Engineering Calculations,* McGraw-Hill Book Co., p. 298, 1959).



3.15 A 25°C y 101 kPa, 2 gmol de un gas que contiene 35 moles % de propileno en propano se ponen en contacto con 0,1 kg de gel de sílice hasta que se alcanza el equilibrio Utilizando los datos de equilibrio de la Fig. 3.21, calcúlense los gmol y la composición del gas adsorbido, así como la composición de equilibrio del gas no adsorbido.

3.16 Los datos de equilibrio vapor-líquido para el sistema acetona-aire-agua a 1 atm (101,3 kPa) vienen dados por:

x, frac. molar de acetona en aire	0,004	0,008	0,014	0,017	0,019	0,020
y, frac. molar de acetona en agua	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010	0,012

(a) Represéntense los datos como: (1) moles de acetona/mol de aire frente a moles de acetona/mol de agua, (2) presión parcial de acetona frente a g de acetona/g de agua, (3) *y* frente a x.

(b) Si 20 moles de gas con una fracción molar de acetona de 0,015 se ponen en contacto con 15 moles de agua en una etapa de equilibrio, ¿cuáles serán las composiciones de las corrientes de descarga? Resuélvase gráficamente.

(El Problema 3.16 está adaptado de E. J. Henley y H. K. Staffin, *Stagewise Process Design*, J. Wiley & Sons, New York, 1963.)

3.17 Se ha propuesto separar oxígeno de nitrógeno mediante absorción y desorción de aire en agua, utilizando presiones de 101,3 a 10 130 kPa y temperaturas entre 0 y 100°C.

(a) Diséñese un esquema posible para efectuar la separación suponiendo que el aire contiene 79 moles % de N_2 y 21 moles % de O_2.

(b) En la Fig. 3.23 se dan las constantes de la ley de Henry para O_2 y N_2. ¿Cuántas etapas discontinuas de absorción serían necesarias para obtener oxígeno con una pureza de 90 moles %? ¿Qué rendimiento de oxígeno (basado en la cantidad total de oxígeno en la alimentación) se obtendría?

3.18 Una mezcla gaseosa que tiene volúmenes iguales de NH_3 y N_2 se pone en contacto con agua a 20°C y 1 atm (760 torr) con el fin de absorber una parte del NH_3. Si 14 m^3 de esta mezcla se ponen en contacto con 10 m^3 de agua y se alcanza el equilibrio, calcúlese el % del amoníaco inicialmente presente en el gas que se absorberá. Tanto la temperatura como la presión total permanecerán constantes durante la absorción. La presión parcial de NH_3 sobre agua a 20°C es:

Presión parcial de NH_3 en aire, ton	*Gramos de NH_3 disuelto en 100g de agua*
470	40
298	30
227	25
166	20
114	15
69.6	10
50.0	7.5
31.7	5.0
24.9	4.0
18.2	3.0
15.0	2.5
12.0	2.0

3.19 Utilizando los diagramas y-x y *T-x-y* construidos en el Problema 3.5 y los datos de entalpía que se dan más abajo,

(a) Constrúyase un diagrama *H-x-y* para el sistema benceno-tolueno a 1 atm (101,3 kPa). Háganse las suposiciones necesarias.

T, °C	Entalpía a saturación, kJ/kg			
	Benceno		Tolueno	
	H_L	H_V	$Hl.$	H_V
60	79	487	77	471
80	116	511	114	495
100	153	537	151	521

(b) Calcúlese la energía que se requiere para vaporizar el 50% en moles de una mezcla líquida que contiene 30 moles % de benceno en tolueno y que inicialmente se encuentra a la temperatura de saturación. Si después se condensa el vapor, ¿cuál será la cantidad de calor a retirar en el condensador, tanto si el condensado está saturado como si se subenfría 10°C?

3.20 Se ha de diseñar una torre de fraccionamiento para operar a 101,3 kPa con el fin de obtener un destilado que contenga 95 moles % de acetona (A) y 5 moles % de agua, y un residuo con 1 mol % de agua. El líquido de alimentación está a 125°C y 687 kPa y contiene 57 moles % de A. La alimentación se introduce en la columna a través de una válvula de expansión de forma que entra en la columna parcialmente vaporizada a 60°C. Constrúyase un diagrama *H-x-y* y determínese la relación molar de líquido a vapor en la alimentación parcialmente vaporizada. A continuación se dan los datos de entalpía y equilibrio.

Calor latente molar de A = 29 750 kJ/kmol (supuesto constante)
Calor latente molar del agua = 42 430 kJ/kmol (supuesto constante)
Calor especifico molar de A liquido = 134 kJ/kmol.°K
Calor especifico molar del agua líquida = 75,3 kJ/kmol.°K
Entalpia de la alimentación caliente y a presión antes de la expansión adiabática = 0
Entalpia de las fases de alimentación después de la expansión:
H_V = 27 200 kJ/kmol
H_L = -5 270 kJ/kmol

Datos de equilibrio vapor-liquido para acetona-agua a 101,3 kPa

	T, °C						
	56.7	57.1	60.0	61.0	63.0	71.7	100
Moles% de A en el liquido	100	92.0	50.0	33.0	17.6	6.8	0
Moles% de A en el vapor	100	94.4	85.0	83.7	80.5	69.2	0

4

EQUILIBRIO ENTRE FASES A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO

Casi todas las moléculas no polares pequeñas cumplen el teorema de los estados correspondientes; sus relaciones P-V-T se representan bien mediante una ecuación de dos parámetros propuesta en 1949. Se sabe que para cadenas largas y moléculas polares se requiere un tercer parámetro individual.

Otto Redlich, 1975

Para mezclas multicomponentes no se pueden utilizar representaciones gráficas de las propiedades, como las presentadas en el Capítulo 3, para determinar los requerimientos de etapas de equilibrio. En este caso hay que aplicar procedimientos analíticos de cálculo, representando las propiedades termodinámicas preferentemente mediante ecuaciones algebraicas. Puesto que las propiedades de la mezcla dependen de la temperatura, presión y composición(es) de las fases, tales ecuaciones tienden a ser complicadas. Las ecuaciones que se presentan en este capítulo se utilizan ampliamente para el cálculo de relaciones de equilibrio entre fases (valores de K y coeficientes de distribución), entalpías y densidades de mezclas en amplios interva-

los de condiciones. Estas ecuaciones requieren varias constantes de las especies puras, que se tabulan para 176 compuestos en el Apéndice 1. El tratamiento termodinámico que se presenta aquí está necesariamente resumido. Para los fundamentos de la termodinámica clásica el lector puede recurrir a Perry y Chilton[1] así como a otras fuentes que no se citan aquí.

La importancia de disponer de correlaciones exactas de propiedades termodinámicas con el fin de diseñar el equipo que opere en condiciones económicas no necesita ser resaltada. Por ejemplo, Gully[2] encontró que el consumo de vapor para ebullición en un desetanizador variaba aproximadamente en un 20% dependiendo de cual de las cuatro correlaciones de entalpía se utilizase. Stocking, Erbar y Maddox[3] encontraron todavía mayores diferencias para un hipotético despropanizador. Utilizando seis valores de K y siete correlaciones de entalpía obtuvieron que los consumos del ebullidor variaban desde 657 a 1 ll 1 MJ/h (623 000 a 1 054 OO Btu/h) y los del condensador variaban desde 479 hasta 653 MJ/h (454 000 a 619 000 Btu/h). En otro estudio, Grayson[4] examinó el efecto de los valores K sobre el punto de burbuja, el punto de rocío, equilibrio de flash, destilación y eficacia de platos perforados, encontrando un amplio intervalo de sensibilidad de los cálculos de diseño para variaciones de los valores K.

4.1 Fugacidad-una base para el equilibrio entre fases

En un sistema multicomponente y multifase, la energía libre de Gibbs para cada fase viene dada por la función

$$G = G\{T, P, n_1, n_2, \ldots, n_i\}$$

donde n = moles, y el subíndice hace referencia a la especie. La diferencial total de G es

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^{C} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} dn_i \qquad (4\text{-}1)$$

donde $j \neq i$. De acuerdo con la termodinámica clásica,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -S \qquad (4\text{-}2)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} = v \qquad (4\text{-}3)$$

siendo S = entropía y V = volumen. Definiendo ***el potencial químico,*** μ, de la especie i como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} \tag{4-4}$$

y substituyendo en (4-l) se obtiene

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_{i=1}^{C} \mu_i\,dn_i \tag{4-5}$$

Cuando (4-5) se aplica a un sistema cerrado que consiste en dos fases en equilibrio a temperatura y presión uniformes, donde cada fase es un sistema abierto capaz de transferir materia con la otra fase'

$$dG_{\text{sistema}} = \sum_{k=1}^{p} \left[\sum_{i=1}^{c} \mu_i^{(k)}\,dn_i^{(k)}\right] = 0 \tag{4-6}$$

donde el subíndice (k) se refiere a cada una de las fases p. La conservación de los moles de cada especie exige que

$$dn_i^{(1)} = -\sum_{k=2}^{p} dn_i^{(k)}$$

que, al substituir en (4-6) conduce a

$$\sum_{k=2}^{p}\left[\sum_{i=1}^{C} (\mu_i^{(k)} - \mu_i^{(1)})\,dn_i^{(k)}\right] = 0 \tag{4-7}$$

Al eliminar $dn_i^{(1)}$ en (4-7), cada término $dn_i^{(k)}$ puede variar independientemente de cualquier otro término $dn_i^{(k)}$. Pero esto exige que cada coeficiente de $dn_i^{(k)}$ en (4-7) sea cero. Por tanto,

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \ldots \mu_i^{(p)} \tag{4-8}$$

Por consiguiente, los potenciales químicos de cualquier especie de un sistema multicomponente son iguales en todas las fases para el equilibrio.

El potencial químico no se puede expresar como una magnitud absoluta y, por otra parte, los valores numéricos del potencial químico son difíciles de relacionar con otras magnitudes más fácilmente cognoscibles. Además, el potencial químico tiende a un valor infinito negativo cuando la presión se aproxima a cero. Por estas razones, el potencial químico no resulta útil de forma directa para los cálculos del

equilibrio entre fases, y se emplea la fugacidad, una magnitud derivada que se define más adelante.

La Ec. (4-3), en función del potencial químico, es

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = \bar{v}_i \tag{4-9}$$

donde $\bar{v}_i$ = volumen parcial molar. Para una substancia pura que se comporta como un gas ideal, $\bar{v}_i = RT/P$, y la Ec. (4-9) se puede integrar para obtener

$$\mu_i = RT \ln P + C_1\{T\} \tag{4-10}$$

en la que C_1 depende de T.

Desafortunadamente, la Ec. (4-10) no describe el comportamiento de mezclas multicomponentes de líquidos y gases reales. Sin embargo, la Ec. (4-10) fue recuperada por G. N. Lewis, quien en 1901 propuso la fugacidad f, una pseudo-presión, que, cuando se utiliza en vez de la presión en la Ec. (4-10), preserva la forma funcional de la ecuación. Así, para un componente en una mezcla

$$f_i = C_2\{T\} \exp(\mu_i/RT) \tag{4-11}$$

donde C_2 está relacionada con C_1.

Prausnitz[6] demostró que, con independencia del valor de C_1, para un equilibrio físico la Ec. (4-S) se puede substituir por

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = \cdots \tag{4-12}$$

Para un gas ideal puro la fugacidad es igual a la presión y, para un componente de una mezcla gaseosa ideal, es igual a su presión parcial, $p_i = y_i P$.

4.2 Definición de otras magnitudes termodinámicas útiles

Debido a la estrecha relación entre fugacidad y presión, es conveniente definir su cociente para una substancia pura como

$$\nu_i^o \equiv f_i^o/P \tag{4-13}$$

donde ν_i^o es el coeficiente de fugacidad de la especie pura y f_i^o es la fugacidad de la especie pura. El concepto de fugacidad fue ampliado para mezclas por Lewis y Randall y utilizado para formular la definición de solución ***ideal***

$$f_{iV} = y_i f_{iV}^o \tag{4-14}$$

$$f_{il} = x_i f_{il}^o \tag{4-15}$$

donde los subíndices V y L se refieren a las fases de vapor y de líquido, respectivamente. Las soluciones líquidas ideales se presentan cuando los diámetros moleculares son iguales, no existen interacciones químicas y las fuerzas intermoleculares entre moléculas semejantes y distintas son iguales. Estos mismos requerimientos se aplican a la fase gaseosa, donde a bajas presiones las moléculas no están próximas entre sí y el comportamiento es muy aproximadamente el de una solución gaseosa ideal.

Para representar la desviación de ambos tipos de idealidad (ley de los gases ideales y ley de las soluciones gaseosas ideales) es conveniente definir los siguientes coe-*ficientes de fugacidad de una mezcla*

$$\phi_{iV} \equiv \frac{f_{iV}}{y_i P} \tag{4-16}$$

$$\phi_{iL} \equiv \frac{f_{iL}}{x_i P} \tag{4-17}$$

En el límite, cuando se tiende al comportamiento del gas ideal, $f_{iV}^{o} \rightarrow P$; y en la fase de vapor ν_{iV}^{o} = l,O. Análogamente, $f_{iV} \rightarrow p_i$, y $\phi_{iV} = 1{,}0$. Sin embargo, cuando se tiende al comportamiento ideal del líquido, $f_{iV}^{o} \rightarrow P_i^s$ y, tal como se demuestra después, $\nu_{iL}^{o} = P_i^s/P$. Análogamente, $f_{iL} \rightarrow x_i P_i^s$ y $\phi_{iL} = P_i^s/P$, siendo P_i^s = presión de vapor.

Para una determinada temperatura, la relación entre la fugacidad de un componente de una mezcla y la fugacidad en un estado de referencia se denomina ***actividad.*** Si como estado de referencia se elige la especie pura a la misma presión y condición de fase que la mezcla,

$$a_i \equiv \frac{f_i}{f_i^o}. \tag{4-18}$$

Para una solución ideal, substituyendo (4- 14) y (4-l 5) en (4-18) se obtiene que $a_{iV} = y_i$ y $a_{iL} = x_i$.

Para representar la desviación de la actividad con respecto a la fracción molar cuando las soluciones no son ideales, generalmente se utilizan ***coeficientes de actividad*** basados en las concentraciones expresadas en fracciones molares,

$$\gamma_{iV} \equiv \frac{a_{iV}}{y_i} \tag{4-19}$$

$$\gamma_{iL} \equiv \frac{a_{iL}}{x_i} \tag{4-20}$$

Para soluciones ideales, $\gamma_{iV} = 1{,}0$ y $\gamma_{iL} = 1{,}0$.

Tabla 4.1 Magnitudes termodinámicas para el equilibrio entre fases

Magnitud termodinámica	Definición	Significado	Valor límite para condiciones de gases ideales y disoluciones ideales
Potencial químico	$\mu_i \equiv \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{P,\,T,\,n_j}$	Energía libre parcial molar	$\mu_i = \bar{g}_i$
Fugacidad	$f_i \equiv C_2\{T\}\exp(\mu_i/RT)$	Presión termodinámica	$f_{iV} = y_i P$ $f_{iV} = x_i P_i^s$
Coeficiente de fugacidad para especies puras	$\nu_i^o \equiv f_i^0/P$	Desviación de la fugacidad debida a la presión	$\nu_{iV}^o = 1.0$ $\nu_{iL}^o = p_i^s/P$
Coeficiente de fugacidad para especies en una mezcla	$\phi_{iV} \equiv f_{iV}/y_i P$ $\phi_{iL} \equiv f_{iL}/x_i P$	Desviaciones de la fugacidad debidas a la presión y la composición	$\phi_{iV} = 1.0$ $\phi_{iL} = p_i^s/P$
Actividad	$a_i \equiv f_i/f_i^\circ$	Presión termodinámica relativa	$a_{iV} = y_i$ $a_{iL} = x_i$
Coeficiente de actividad	$\gamma_{iV} \equiv a_{iV}/y_i$ $\gamma_{iL} \equiv a_{iL}/x_i$	Desviación de la fugacidad debida a la composición	$\gamma_{iV} = 1.0$ $\gamma_{iL} = 1.0$

En la Tabla 4.1 se presentan datos de magnitudes termodinámicas que resultan de utilidad para los cálculos de equilibrios entre fases.

4.3 Relaciones de equilibrio entre fases

Es conveniente definir una ***relación de equilibrio*** como la relación entre las fracciones molares de una especie en dos fases que se encuentran en equilibrio. Para el caso de vapor-líquido, la constante se denomina ***valor-K*** o relación de equilibrio vapor-líquido, tal como se ha definido por la Ec. (l-3) como $K_{Di} \equiv x_i^{I}/x_i^{II}$.

Para los cálculos de etapas de equilibrio que intervienen en la separación de dos o más componentes, se definen factores de separación formando cocientes de relaciones de equilibrio. Para el caso de vapor-líquido se define la ***volatilidad relativa*** por la Ec. (l-7) como $\alpha_{ij} \equiv K_i/K_j$. Para el caso de líquido-líquido se define la ***selectividad relativa*** por la Ec. (l-8) como $\beta_{ij} \equiv K_{Di}/K_{Dj}$.

Partiendo de la Ec. (4-12), las relaciones de equilibrio se pueden expresar según una variedad de formulaciones.

Equilibrio vapor-liquido

Para el equilibrio vapor-líquido, la Ec. (4-12) se transforma en

$$f_{iV} \equiv f_{iL} \tag{4-21}$$

Para formar una relación de equilibrio se substituyen las fugacidades por las expresiones equivalentes en función de fracciones molares. Las substituciones pueden ser muy diversas. Dos parejas comunes derivadas de las Ecs. (4-16) a (4-20) son

Pareja 1:

$$f_{iV} = \gamma_{iV} y_i f^{o}_{iV} \tag{4-22}$$

Y

$$f_{iL} = \gamma_{iL} x_i f^{o}_{iL} \tag{4-23}$$

Pareja 2:

$$f_{iV} = \phi_{iV} y_i P \tag{4-24}$$

Y

$$f_{iL} = \phi_{iL} x_i P \tag{4-25}$$

Estas ecuaciones representan dos formulaciones simétricas y otras dos no simétricas para valores-K. Las simétricas son:

$$K_i = \left(\frac{\gamma_{iL}}{\gamma_{iV}}\right)\left(\frac{f^o_{iL}}{f^o_{iV}}\right) \tag{4-26}$$

$$K_i = \left(\frac{\phi_{iL}}{\phi_{iV}}\right) \tag{4-27}$$

La Ec. (4-26) fue deducida por Hougen y Watson.[7] Más recientemente, Mehra, Brown y Thodos[8] la utilizaron para determinar valores-K para sistemas binarios de hidrocarburos, comprendiendo las mezclas verdaderas hasta el punto crítico.

La Ec. (4-27) ha recibido una atención considerable. Importantes aplicaciones han sido obtenidas por Benedict, Webb y Rubin;[9] Starling y Han[10,11]; y Soave.[12]

Las formulaciones no simétricas son

$$K_i = \frac{\phi_{iL} P}{\gamma_{iV} f^o_{iV}} = \frac{\phi_{iL}}{\gamma_{iV} \nu^o_{iV}} \tag{4-28}$$

$$K_i = \frac{\gamma_{iL} f^o_{iL}}{\phi_{iV} P} = \frac{\gamma_{iL} \nu^o_{iL}}{\phi_{iV}} \tag{4-29}$$

La Ec. (4-28) ha sido ignorada, pero, desde 1960, la Ec. (4-29) ha recibido una considerable atención. Aplicaciones de la Ec. (4-29) a importantes sistemas industriales han sido presentadas por Chao y Seader;[13] Grayson y Streed,[14] Prausnitz et al,[15] Lee, Erbar y Edmister[16] y Robinson y Chao." Prausnitz y Chueh[18] desarrollaron una importante modificación de la Ec. (4-29) que no se presenta aquí.

Equilibrio líquido-líquido

Para el equilibrio líquido-líquido, la Ec. (4-12) es

$$f^{\mathrm{I}}_{iL} = f^{\mathrm{II}}_{iL} \tag{4-30}$$

donde los superíndices 1 y II se refieren a fases líquidas inmiscibles. Un coeficiente de distribución se forma incorporando (4-23) para obtener la formulación simétrica

$$K_{D_i} = \frac{x^{\mathrm{I}}_i}{x^{\mathrm{II}}_i} = \left(\frac{\gamma^{\mathrm{II}}_{iL}}{\gamma^{\mathrm{I}}_{iL}}\right)\left(\frac{f^{o\mathrm{II}}_{iL}}{f^{o\mathrm{I}}_{iL}}\right) = \frac{\gamma^{\mathrm{II}}_{iL}}{\gamma^{\mathrm{I}}_{iL}} \tag{4-31}$$

Con independencia de la formulación termodinámica que se utilice para predecir los valores-K o los coeficientes de distribución, la exactitud depende de la veracidad de las correlaciones particulares utilizadas para las diferentes magnitudes ter-

modinámicas. Para las aplicaciones prácticas, la elección de la formulación del valor-K es un compromiso entre consideraciones de exactitud, complejidad y conveniencia. Las formulaciones más importantes son (4-27), (4-29) y (4-31). Todas ellas requieren correlaciones para coeficientes de fugacidad y coeficientes de actividad. En este capítulo se presenta la aplicación de (4-27) basada en coeficientes de fugacidad obtenidos a partir de ecuaciones de estado. Las Ecs. (4-29) y (4-31) requieren correlaciones de coeficientes de actividad y se consideran en el Capítulo 5.

4.4 Ecuaciones de estado

Los procedimientos de diseño del equipo para las operaciones de separación requieren el conocimiento de entalpías y densidades además de relaciones de equilibrio entre fases. La termodinámica clásica proporciona un medio de obtener todas estas magnitudes a partir de relaciones ***P-u-T.*** que se conocen generalmente como ***ecuaciones de estado.*** Si bien se han propuesto un gran número de ecuaciones P-v-T, relativamente pocas resultan adecuadas para los cálculos prácticos de diseño. Algunas de ellas se relacionan en la Tabla 4.2. En todas las ecuaciones de la Tabla 4.2 interviene la constante universal de los gases R y, en todos los casos excepto en dos, intervienen otras constantes que son únicas para una especie particular. Todas las ecuaciones de estado se pueden aplicar a mezclas utilizando ***reglas de mezcla*** para combinar constantes de las especies puras.

La ecuación del gas ideal, Ec. (4-32) de la Tabla 4.2, es ampliamente utilizada tanto para gases puros como para mezclas gaseosas. Esta ecuación no tiene en cuenta el tamaño molecular ni el potencial de energía de las interacciones moleculares. Cuando cada una de las especies de una mezcla, así como la mezcla misma, siguen la ley de los gases ideales, se cumplen la ley de Dalton de la aditividad de las presiones parciales y la ley de Amagat de aditividad de los volúmenes de las especies puras. La ecuación de mezcla en función de la densidad molar ρ/M es

$$\frac{\rho}{M} = \frac{1}{v} = \frac{P}{RT} = \frac{\sum_{i=1}^{C} n_i}{V} \tag{4-39}$$

La ley de los gases ideales es generalmente bastante exacta para presiones hasta una atmósfera. A 50 psia (344,74 kPa) la Ec. (4-39) puede presentar desviaciones con respecto a los datos experimentales de hasta un 10%.

No existe una ecuación de estado sencilla para la fase líquida que no esté basada en el uso de una densidad conocida de las especies líquidas puras y en las suposiciones de incompresibilidad y de volúmenes aditivos. Cuando un vapor no se comporta como un gas ideal resulta difícil formular una ecuación de estado exacta debido a la necesidad de tener en cuenta las interacciones moleculares.

El principio de los estados correspondientes,[1] que está basado en la similitud de comportamiento molecular, especialmente en el punto crítico, se puede utilizar

Tabla 4.2 Ecuaciones de estado

Nombre	Ecuación y número de la ecuación		Evaluación de funciones o constantes de especies
Ley del gas ideal	$P = \frac{RT}{v}$	(4-32)	Ninguna
Generalizada	$P = \frac{ZRT}{v}$	(4-33)	$Z = \{P_r, T_r, Z_c$ ó $\omega\}$ tal como se obtiene a partir de datos experimentales
Virial (Onnes)	$P = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \ldots\right)$	(4-34)	A partir de datos volumétricos, correlaciones generalizadas o mecánica estadística, donde B, C, etc, dependen de la temperatura
van der Waals	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$	(4-35)	$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}, b = \frac{RT_c}{8P_c}$
Beattie-Bridgeman	$P = \frac{RT}{v^2}\left(1 - \frac{c}{vT^3}\right)\left[v + B_o\left(1 - \frac{b}{v}\right)\right] - \frac{A_o}{v^2}\left(1 - \frac{a}{v}\right)$	(4-36)	Constantes, a, A_o, b, B_o y c a partir de datos experimentales
Benedict-Webb-Rubin (B - W - R)	$P = \frac{RT}{v} + \left[B_oRT - A_o - \frac{C_o}{T^2}\right]\frac{1}{v^2} + (bRT - a)\frac{1}{v^3} + \frac{a\alpha}{v^6} + \frac{c\left(1 + \frac{\gamma}{v^2}\right)\exp\left(-\frac{\gamma}{v^2}\right)}{v^3T^2}$	(4-37)	Constantes, $a, A_o, b, B_o, c, C_o, \alpha, \gamma$ a partir de datos experimentales o correlaciones
Redlich-Kwong (R-K)	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v + b)}$	(4-38)	$a = 0.4278\frac{R^2T_c^{2.5}}{P_c}, b = 0.0867\frac{RT_c}{P_c}$

para deducir correlaciones generalizadas, gráficas o tabuladas, del factor de compresibilidad Z de la Ec. (4-33) como una función de la temperatura (absoluta) reducida $T_r = T/T_c$, de la presión (absoluta) reducida $P_r = P/P_c$ y de un conveniente tercer parámetro. Con frecuencia las ecuaciones generalizadas de estado se ajustan a ecuaciones empíricas de T_r y P_r para su empleo en los métodos de diseño con ordenadores.

La ecuación de estado del virial de la Tabla 4.2 proporciona una buena base teórica para el cálculo de las relaciones ***P-u-T*** de especies puras, tanto polares como no polares, y de mezclas en fase de vapor. Los coeficientes del virial ***B, C, y*** superiores, pueden en principio obtenerse a partir de la mecánica estadística. Sin embargo, el estado actual de los conocimientos es tal que en la mayor parte de los casos la Ec. (4-34) se trunca en ***B,*** el segundo coeficiente del virial, que se estima a partir de una correlación generalizada*'.*'. En esta forma, la ecuación del virial es exacta para densidades de aproximadamente la mitad de la densidad crítica. La aplicación de la ecuación de estado del virial al equilibrio entre fases se estudia y desarrolla con detalle por Prausnitz et al.," pero no se considerará aquí.

La ecuación de cinco constantes de Beattie y Bridgeman,[22] la ecuación de ocho constantes de Benedict, Webb y Rubin (B-W-R)" y la ecuación de dos constantes de Redlich y Kwong (R-K)'" son relaciones empíricas aplicables en un amplio intervalo de presión. La ecuación R-K es particularmente atractiva debido a que contiene solamente dos constantes que pueden determinarse directamente a partir de la temperatura crítica T_c y de la presión crítica ***P,.*** Además, la ecuación R-K tiene una exactitud que se compara favorablemente con otras ecuaciones de estado más complejas,[25] y es capaz de aproximar la región líquida, tal como puede observarse en el siguiente ejemplo. La ecuación de van der Waals puede fallar considerablemente en este aspecto.

Ejemplo 4.1 Las propiedades termodinámicas del isobutano fueron medidas por Sage y Lacey[26] a temperaturas subcríticas desde 70°F (294,29°K) hasta 250°F (394,26°K) en el intervalo de presiones comprendido entre 10 psia (68,94 kPa) y 3 000 psia (20,68 MPa). La Fig. 4.1 es un gráfico doble logarítmico de la presión (psia) frente al volumen molar (ft^3/lbmol) de la envolvente experimental de dos fases (líquido saturado y vapor saturado) utilizando las condiciones críticas tabuladas en el Apéndice 1 para la curva de trazo continuo. También se representa una isoterma experimental para 190°F (360,93°K). Calcúlense y represéntense las isotermas de 190°F para la ecuación de estado R-K y para la ley de los gases ideales y compárense con los datos experimentales.

Solución. A partir de la Ec. (4-38) se puede calcular la presión como una función del volumen molar con T = 649,67°R (190°F) y R = 10,731 psia.ft^3/lbmol.°R. Las constantes de Redlich-Kwong de la Tabla 4.2 son

$$a = 0.4278\left[\frac{(10.73\ 1)^2(734.7)^{2.5}}{529.1}\right]_1 = 1.362\times10^6\ \frac{\text{psia}\ .\ {}^\circ\text{R}^{0.5}\ \text{ft}^6}{\text{lbmol}^2}$$

$$b = 0.0867\left[\frac{(10.731)(734.7)}{529.1}\right]_1 = 1.\ 2919\frac{\text{ft}^3}{\text{lbmol}}$$

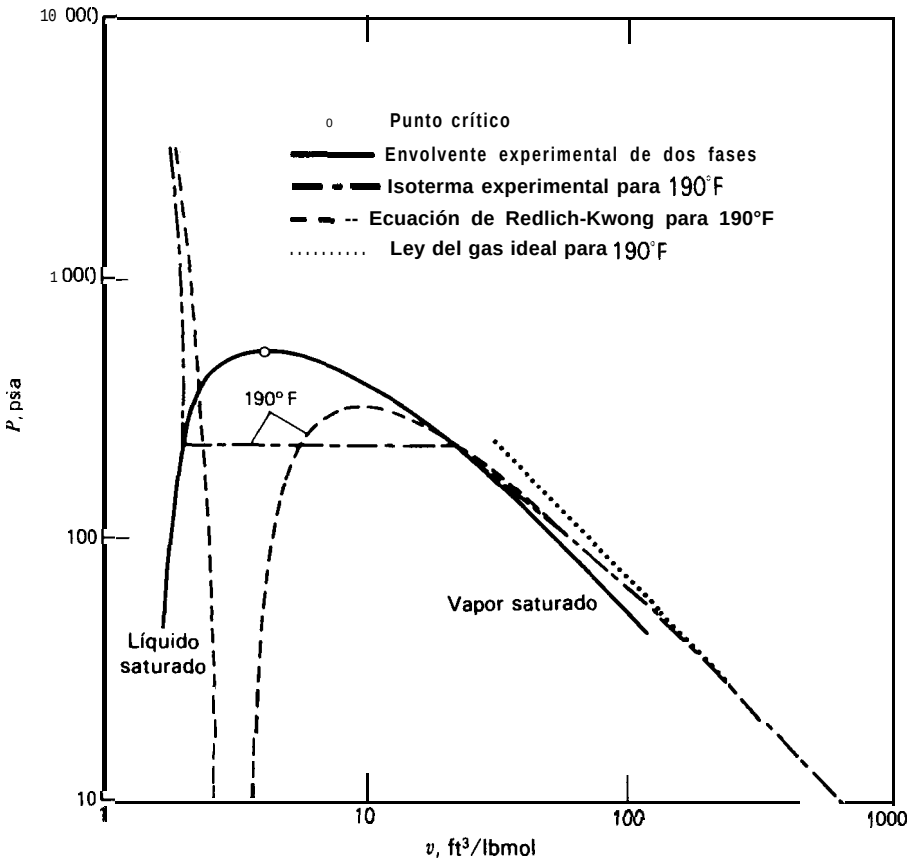


Figura 4.1 Propiedades *P-v-T* del isobutano.

Los valores de la presión calculados a partir de la ecuación R-K se presentan en la Fig. 4.1 como una línea de trazos. Por ejemplo, para $v = 100$ ft^3/lbmol, substituyendo en (4-38) se obtiene

$$P = \frac{(10.731)(649.58)}{(100 - 1.2919)} - \frac{1.362 \times 10^6}{(649.58)^{0.5}(100)(100 + 1.2919)} = 65.34 \text{ psia } (450.5 \text{ kPa})$$

La línea de puntos representa los cálculos para la ley de los gases ideales, Ec. (4-32). Por ejemplo, para $v = 100$ ft^3/lbmol

$$P = \frac{(10.731)(649.58)}{100} = 69.71 \text{ psia } (480.6 \text{ kPa})$$

Para 190°F, y presiones de hasta 30 psia, tanto la ecuación R-K como la ecuación de la ley de los gases ideales concuerdan muy bien con los datos experimentales. Desde 30 psia hasta la presión de saturación, la ecuación R-K continúa concordando con los datos experimentales mientras que la ley del gas ideal presenta desviaciones crecientes. En la siguiente tabla se presenta una comparación cuantitativa para la región de vapor a 190°F.

	Porcentaje de desviación para el volúmen molar calculado del vapor	
***P*, psia**	**Ecuación R-K**	**Ley del gas ideal**
10	0.2	1.2
30	0.6	3.5
60	1.3	7.5
100	1.9	13.1
150	3.0	21.9
229.3 (saturación)	4.1	41.6

A 190°F la ecuación R-K predice volúmenes molares **del** líquido mayores que los experimentales. La siguiente tabla presenta una comparación cuantitativa.

***P*, psia**	**Porcentaje de desviación para el volúmen molar calculado del liquido a partir de la ecuación R-K**
229.3 (saturación)	18.8
500	14.5
1000	10.8
2000	7.5
3000	5.8

Las desviaciones son mucho mayores que para la región del vapor, aun cuando los errores no son excesivamente grandes.

Dentro de la envolvente de dos fases la ecuación R-K muestra continuidad pero fracasa totalmente al predecir una condición isobárica. Sin embargo, este hecho no tiene importantes implicaciones prácticas. Si se requiere el volumen molar para una mezcla de dos fases, se puede calcular directamente a partir de los volúmenes de las fases individuales.

Cuando la ecuación R-K se aplica a mezclas se utiliza la Ec. (4-38) o bien las siguientes formas equivalentes del factor de compresibilidad.

$$z = \frac{1}{1 - h} - \frac{A^2 h}{B(1+h)} \tag{4-40}$$

$$Z^3 - Z^2 + BP\left(\frac{A^2}{B} - BP - 1\right) Z - \frac{A^2}{B}(BP)^2 = 0 \tag{4-41}$$

donde las ***reglas de mezcla*** son

$$A = \sum_{i=1}^{C} A_i y_i \text{ o bien } \sum_{i=1}^{C} A_i x_i \tag{4-42}$$

$$B = \sum_{i=1}^{C} B_i y_i \text{ o bien } \sum_{i=1}^{C} B_i x_i \tag{4-43}$$

siendo

$$A_i = \left(\frac{a_i}{R^2 T^{2.5}}\right)^{1/2} = \left(\frac{0.4278}{P_c T_r^{2.5}}\right)^{1/2} \tag{4-44}$$

$$B_i = \frac{b_i}{RT} = \frac{0.0867}{P_c T_r} \tag{4-45}$$

$$h = \frac{BP}{Z} \tag{4-46}$$

Si se utiliza (4-38) directamente, las equivalentes reglas de mezcla para la fase de vapor son

$$a = \sum_{i=1}^{C} \left(\sum_{j=1}^{C} y_i y_j a_{ij} \right) \tag{4-47}$$

donde

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} \tag{4-48}$$

y

$$b = \sum_{i=1}^{c} y_i b_i \tag{4-49}$$

Las Ecs. (4-40) y (4-41) son cúbicas en Z. Según demostró Edmister[27] y se observa también en la Fig. 4.1, solamente se obtiene una raíz real positiva para temperaturas supercríticas cuando sólo existe una única fase. En caso contrario, se obtienen tres raíces reales, correspondiendo el mayor valor de Z a una fase de vapor y el menor valor de Z a una fase líquida.

Ejemplo 4.2 Glanville, Sage y Lacey[28] midieron volúmenes específicos de mezclas líquidas y de vapor de propano y benceno en un amplio intervalo de temperatura y presión. Utilícese la ecuación R-K para calcular el volumen específico de una mezcla de vapor que contiene 26,92% en peso de propano a 400°F (477,59°K) y una presión de saturación de 410,3 psia (2,829 MPa). Compárense los valores calculado y medido.

Solución. Vamos a representar al propano por *P* y al benceno por B. Las fracciones molares son

$$y_P = \frac{\dfrac{0.2692}{44.097}}{\dfrac{0.2692}{44.097} + \dfrac{0.7308}{78.114}} = 0.3949$$

$$y_B = 1 - 0.3949 = 0.6051$$

Utilizando las constantes críticas del Apéndice I con las Ecs. (4-44) y (4-45), se obtiene

$$A_P = \left[\frac{0.4278}{(617.4)\left(\dfrac{859.67}{665.9}\right)^{2.5}}\right]^{\frac{1}{2}} = 0.01913 \text{ psia}^{-\frac{1}{2}}$$

Análogamente, $A_B = 0{,}03004$ psia$^{-1/2}$, $B_P = 1{,}088 \times 10^{-4}$ psia^{-1} y $B_B = 1{,}430 \times 10^{-4}$ psia^{-1}. Aplicando las reglas de mezcla, Ecs. (4-42) y (4-43), se obtiene

$A = 0.3949(0.01913) + 0.6051(0.03004) = 0.0257$ psia$^{-1/2}$

$B = 0.3949(1.088 \times 10^{-4}) + 0.6051(1.43 \times 10^{-4}) = 1.295 \times 10^{-4}$ psia^{-1}

$BP = 1.295 \times 10^{-4}(410.3) = 0.0531$

Substituyendo estos valores en (4-41) resulta

$$Z^3 - Z^2 + 0.2149\,Z - 0.01438 = 0$$

que solamente tiene una raíz real y que corresponde al factor de compresibilidad del vapor Z = 0,7339. El volumen molar se calcula a partir de (4-43)

$$v = \frac{ZRT}{P} = \frac{(0.7339)(10.731)(859.67)}{(410.3)} = 16.50 \frac{\text{ft}^3}{\text{lbmol}} \left(1.03 \frac{\text{m}^3}{\text{kgmol}}\right)$$

El peso molecular medio de la mezcla es

$$M = \sum_{i=1}^{c} y_i M_i = 0.3949(44.097) + 0.6051(78.114) = 64.68 \frac{\text{lb}}{\text{lbmol}}$$

El volumen específico es

$$\frac{v}{M} = \frac{16.50}{64.68} = 0.2551 \text{ ft}^3/\text{lb} \; (0.01593 \text{ m}^3/\text{kg})$$

Este valor es un 2,95% superior al valor medio de 0,2478 ft^3/lb correspondiente a un factor de compresibilidad de 0,7128. La densidad del vapor es la inversa del volumen específico

$$\rho = \frac{1}{v/M} = \frac{1}{0.2551} = 3.92\ \text{lb/ft}^3\ (62.8\ \text{kg/m}^3)$$

La densidad molar es la inversa del volumen molar

$$\frac{\rho}{M} = \frac{1}{v} = \frac{1}{16.50} = 0.0606\ \text{lbmol/ft}^3\ (0.97\ 1\ \text{kmol/m}^3)$$

□

4.5 Propiedades termodinámicas deducidas para las fases de líquido y de vapor

Si se dispone de ecuaciones para el calor específico o la entalpía del gas ideal (presión nula), así como de una ecuación de estado, se pueden deducir en forma consistente propiedades termodinámicas por aplicación de las ecuaciones de la termo-

Tabla 4.3 Ecuaciones útiles de la termodinámica clásica

Ecuaciones integrales

$$(H - H_V^o) = Pv - RT - \int_{\infty}^{v} \left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \right] dv \qquad (4\text{-}50)$$

$$\nu^o = \exp\left[\frac{1}{RT}\int_0^P \left(v - \frac{RT}{P}\right) dP\right] = \exp\left[\frac{1}{RT}\int_v^{\infty} \left(P - \frac{RT}{v}\right) dv - \ln Z + (Z - 1)\right] \qquad (4\text{-}51)$$

$$\phi_i = \exp\left\{\frac{1}{RT}\int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V}\right] dV - \ln Z\right\} \qquad (4\text{-}52)$$

donde V es el volúmen total igual a $v \sum n_i$.

Ecuaciones diferenciales

$$(H_{iV}^o - H_i) = RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_P \qquad (4\text{-}53)$$

$$v_i = RT\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_T \qquad (4\text{-}54)$$

$$(H_V^o - H) = RT^2 \left(\frac{\partial \ln \nu^o}{\partial T}\right)_P \qquad (4\text{-}55)$$

$$v = RT\left[\left(\frac{\partial \ln \nu^o}{\partial P}\right)_T + \frac{1}{P}\right] \qquad (4\text{-}56)$$

$$(\bar{H}_{iL} - H_{iL}) = \bar{H}_{iL}^E = -RT^2\left(\frac{\partial \ln \gamma_{iL}}{\partial T}\right)_{P,x_i} \qquad (4\text{-}57)$$

$$(\bar{v}_{iL} - v_{iL}) = \bar{v}_{iL}^E = RT\left(\frac{\partial \ln \gamma_{iL}}{\partial P}\right)_{T,x_i} \qquad (4\text{-}58)$$

dinámica clásica que se resumen en la Tabla 4.3. Las Ecs. (4-50) a (4-56) son aplicables a las fases de líquido y de vapor, donde el superíndice ^{o} se refiere al gas ideal.

Entalpía

La capacidad calorífica molar de los gases se expresa convenientemente como un polinomio de la temperatura

$$c^o_{P_V} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \qquad \textbf{(4-59)}$$

La integración de la Ec. (4-59) conduce a una ecuación de la entalpía molar del gas ideal a la temperatura T con respecto a la temperatura de referencia T_o,

$$H^o_V = \int_{T_o}^{T} C^o_{P_V}\, dT = \sum_{k=1}^{5} \frac{a_k(T^k - T_o^k)}{k} \qquad \textbf{(4-W}$$

Los valores de las cinco constantes a_1 hasta a_5, con T en °F y $T_o = 0$°F, se presentan en el Apéndice I para 176 compuestos.

Cuando no es válida la suposición de la ley del gas ideal, se utiliza la Ec. (4-50) para corregir el efecto de la presión sobre la entalpía. Para una especie pura o para mezclas a la temperatura T y presión P, la entalpía del vapor es

$$H_V = \left[\sum_{i=1}^{C} (y_i H^o_{iV})\right] + (H_V - H^o_V) \qquad (4\text{-}61)$$

Las Ecs. (4-61) y (4-50) son especialmente adecuadas para utilizar con ecuaciones de estado que son funciones explícitas de la presión (p. e., las de la Tabla 4.2). Las mismas dos ecuaciones pueden utilizarse para determinar la entalpía de la fase líquida. La aplicación se facilita si la ecuación de estado es una función continua que pasa entre las regiones de líquido y vapor, como ocurre en la Fig. 4.1. Por tanto,

$$H_L = \left[\sum_{i=1}^{C} (x_i H^o_{iV})\right] + (H_L - H^o_V) \qquad \textbf{(4-62)}$$

Para especies puras a temperaturas inferiores a la crítica, la Ec. (4-62) se puede escindir en las contribuciones separadas que se muestran gráficamente en la Fig. 4.2

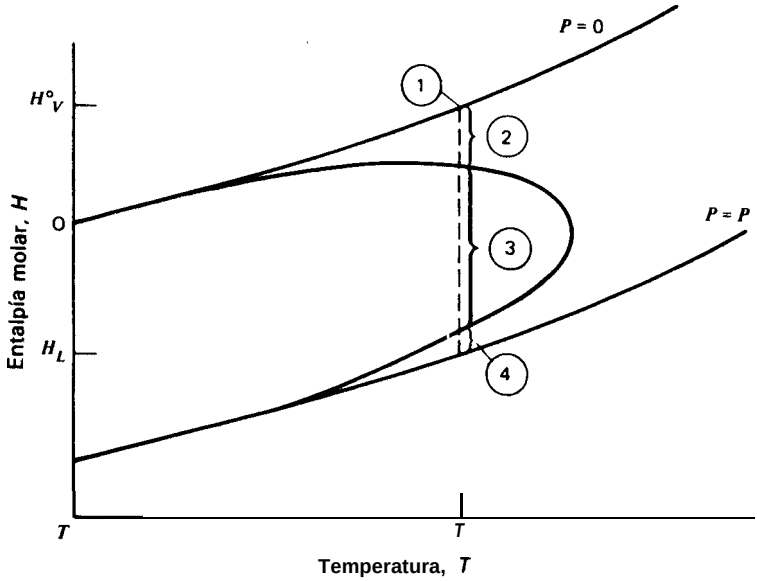


Figura 4.2 Contribuciones a la entalpía.

y analíticamente por medio de la Ec. (4-63), donde el subíndice s se refiere a las condiciones de la presión de saturación.

$$H_L = H_V^{\circ} + (Pv)_{V_s} - RT - \int_{\infty}^{v_{V_s}} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv$$

(1) Vapor a presión cero — (2) Corrección de presión para el vapor a la presión de saturación

$$- T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_s (v_{V_s} - v_{L_s}) + (Pv)_L - (Pv)_{L_s} - \int_{v_L}^{v_L} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv \qquad (4\text{-}63)$$

(3) Calor latente de vaporización — (4) Corrección de presión para el líquido por el exceso de presión sobre la de saturación

La Ec. (4-62) es la forma preferida, sobre todo si la ecuación de estado es una función continua.

Si la ecuación de estado R-K se substituye en la Ec. (4-50), la integración que se requiere se realiza en la forma detallada por Edmister,[29] y el resultado se subs-

tituye en (4-61) y (4-62), las ecuaciones para la entalpía molar de mezcla se transforman en

$$H_V = \sum_{i=1}^{C} (y_i H_{iV}^{o}) + RT \left[Z_V - 1 - \frac{3A^2}{2B} \ln \left(1 + \frac{BP}{Z_V} \right) \right] \qquad (4\text{-}w$$

$$H_L = \sum_{i=1}^{C} (x_i H_{iV}^{o}) + RT \left[Z_L - 1 - \frac{3A^2}{2B} \ln \left(1 + \frac{BP}{Z_L} \right) \right] \qquad (4\text{-}65)$$

Ejemplo 4.3 Utilícese la ecuación de estado R-K para obtener la variación de entalpía del isobutano vapor durante la compresión isotérmica desde 10 psia (69,95 kPa) hasta 229,3 psia (1,581 MPa) a 190°F (360,93 K). Compárense los valores estimado y medido, que ha sido obtenido por Sage y Lacey.[26]

Solución. Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 4.2, A = 0,03316 psia$^{-1/2}$, $B = 1{,}85 \times 10^{-4}$ psia^{-1}, Z a 10 psia = 0,991, y Z a 229,3 psia = 0,734. Vamos a representar la condición a 10 psia por 1 y la condición a 229,3 psia por 2. A partir de (4-64)

$$H_{V_2} - H_{V_1} = RT \left\{ Z_{V_2} - Z_{V_1} - \frac{3A^2}{2B} \left[\ln \left(1 + \frac{BP_2}{Z_{V_2}} \right) - \ln \left(1 + \frac{BP_1}{Z_{V_1}} \right) \right] \right\}$$

$$= 1.987(649.58) \left\{ 0.734 - 0.991 - \frac{3(0.03316)^2}{2(1.853 \times 10^{-4}} \right.$$

$$\left. \left[\ln \left(1 + \frac{(1.853 \times 10^{-4})(229.3)}{0.734} \right) - \ln \left(1 + \frac{(1.853 \times 10^{-4})(10)}{0.991} \right) \right] \right\}$$

$$= -957 \text{ Btu/lbmol } (-2.22 \text{ MJ/kmol})$$

La variación de entalpía específica es

$$\frac{H_{V_2} - H_{V_1}}{M} = \frac{-957}{58.124} = -16.78 \text{ Btu/lb } (-39.00 \text{ kJ/kg})$$

que es un 4,7% inferior a la variación medida de (184,1 - 201.7) = -17,60 Btu/lb encontrada por Glanville, Sage y Lacey.[28]

□

Ejemplo 4.4 Estímese la entalpía de una mezcla líquida de 25,2 moles % de propano en benceno a 400°F (477,59°K) y 750 psia (5,171 MPa), relativa a presión de vapor cero a la misma temperatura, utilizando la ecuación de estado R-K. Compárese el resultado con el medido por Yarborough y Edmister.[30] El valor estimado para la presión de saturación de la mezcla líquida, a partir de los datos de Glanville, Sage y Lacey,[28] es 640 psia (4,41 MPa).

Solución A partir de las Ecs. (4-42) y (4-43), utilizando las constantes R-K para las especies puras calculadas en el Ejemplo 4.2, se obtiene

$$A = 0.252(0.01913) + 0.748(0.03004) = 0.0273 \text{ psia}^{-\frac{1}{2}}$$

$$B = 0.252(1.088 \times 10^{-4}) + 0.748(1.430 \times 10^{-4}) = 1.344 \times 10^{-4} \text{ psia}^{-1}$$

$$BP = 1.344 \times 10^{-4}(750) = 0.1008$$

Substituyendo en (4-41),

$$Z^3 - Z^2 + 0.4480\,Z - 0.05634 = 0.$$

la solución de esta ecuación cúbica conduce a la única raíz real 0,1926, que corresponde a Z_L y concuerda con el valor interpolado de 0,17 que se obtiene de las medidas de Glanville, Sage y Lacey.[28]

A partir de (4-65)

$$H_L - H_V^o = 1.987(859.67)\left[0.1926 - 1 - \frac{3(0.0273)^2}{2(1.344\times10^{-4})}\ln\left(1+\frac{0.1008}{0.1926}\right)\right]$$

$$= -7\ 360 \text{ Btu/mol-lb de mezcla } (-17{,}1 \text{ MJ/mol-kg})$$

El peso molecular medio de la mezcla es

$$M = 0.252(44.097) + 0.748(78.114) = 69.54 \text{ lb/lbmol}$$

La diferencia de entalpía específica es

$$\frac{H_L - H_V^o}{M} = \frac{-7360}{69.54} = -105{,}84 \text{ Btu/lb de mezcla } (-246{,}02 \text{ kJ/kg})$$

Esto corresponde a una desviación del 16,9% con respecto al valor de −127,38 Btu/lb medido por Yarborough y Edmister.[30] Si el valor experimental de 0,17 para Z_L se substituye en la Ec. (4-65), el valor calculado de la diferencia de entalpía específica es −115,5 Btu/lb, que es aproximadamente equidistante del valor medido y el calculado utilizando Z_L a partir de la ecuación de estado R-K.

□

Coeficiente de fugacidad de una especie pura

El coeficiente de fugacidad ν^o de una especie pura a la temperatura T y la presión P se puede obtener directamente a partir de una ecuación de estado por medio de la Ec. (4-51). Si $P < P_i^s$, ν^o es el coeficiente de fugacidad del vapor y si $P > P_i^s$, ν^o es el coeficiente de fugacidad del líquido. La presión de saturación corresponde a la condición $\nu_L^o = \nu_V^o$. Integrando (4-51) con la ecuación de estado R-K se obtiene

$$\nu_V^o = \exp\left[Z_V - 1 - \ln(Z_V - BP) - \frac{A^2}{B}\ln\left(1+\frac{BP}{Z_V}\right)\right] \qquad \textbf{(4-66)}$$

$$\nu_L^o = \exp\left[Z_L - 1 - \ln(Z_L - BP) - \frac{A^2}{B}\ln\left(1+\frac{BP}{Z_L}\right)\right] \qquad (4\text{-}67)$$

Presión de vapor

Para una temperatura $T < T_c$, la presión de saturación (presión de vapor) P_i^s se puede estimar a partir de la ecuación de estado R-K igualando las ecuaciones (4-66) y (4-67) y calculando el valor de P por un procedimiento iterativo. Los resultados, tal como han sido obtenidos por Edmister,[27] se representan en forma reducida en la Fig. 4.3. La curva de presión de vapor R-K no representa satisfactoriamente los datos para un amplio intervalo de formas moleculares, como muestran las curvas experimentales para metano, tolueno, n-decano y alcohol etílico. Este hecho constituye uno de los principales fallos de la ecuación R-K. Aparentemente, las constantes críticas T_c y P_c son por sí solas insuficientes para generalizar el comportamiento termodinámico. Sin embargo, la generalización mejora notablemente si se

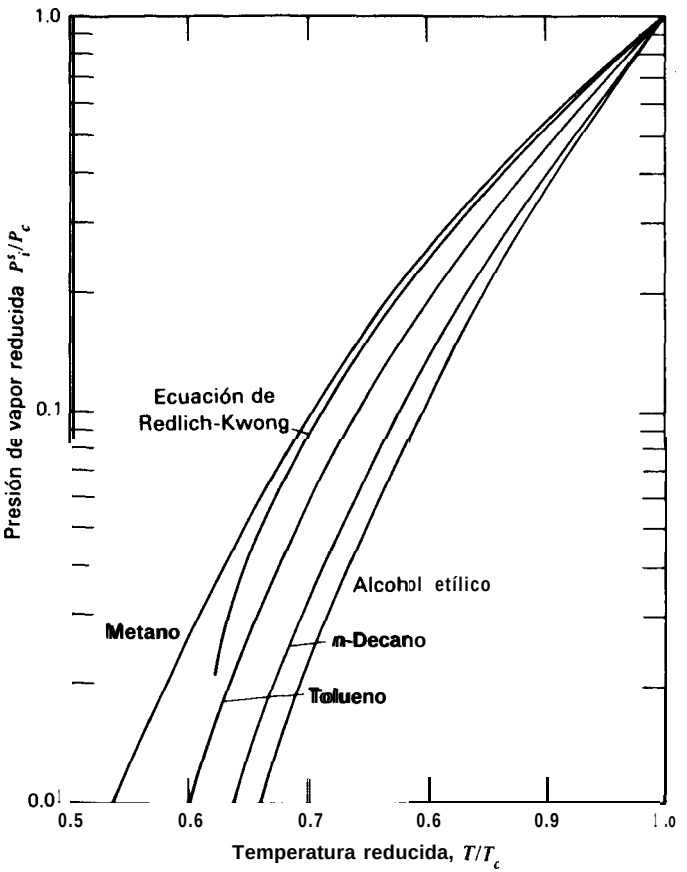


Figura 4.3 Presión de vapor reducida.

incorpora a la ecuación una tercera constante que representa las diferencias genéricas de las curvas de presión de vapor reducida.

Una tercera constante muy efectiva **es** el *factor* ***acéntrico*** introducido por Pitzer et al.[31] y que es muy utilizado en correlaciones termodinámicas basadas en el teorema de los estados correspondientes. El factor acéntrico tiene en cuenta las diferencias de forma molecular y está definido por la curva de presión de vapor como

$$\omega_i \equiv \left[-\log \left(\frac{P_i^s}{P_c} \right)_{T_r=0.7} \right] - 1{,}000 \tag{4-68}$$

Esta definición conduce a un valor de ω prácticamente cero para moléculas de simetría esférica (como, p. e., los gases nobles). En el Apéndice I se dan valores de ω para 176 compuestos. Para las especies de la Fig. 4.3 los valores de ω son 0,00, 0,2415, 0,4869 y 0,6341, respectivamente, para metano, tolueno, n-decano y alcohol etílico. La modificación de la ecuación R-K mediante la adición de ω como una tercera constante mejora grandemente su capacidad para predecir presiones de vapor y otras propiedades termodinámicas de la fase líquida.

Alternativamente, la presión de vapor se puede estimar a partir de muchas correlaciones empíricas. Aunque no es la más exacta para un amplio intervalo de temperatura, la ecuación de Antoine resulta conveniente y es ampliamente utilizada." La forma de la ecuación de Antoine en función de la presión reducida es

$$\ln \left(\frac{P_i^s}{P_c} \right) = A_1 - \frac{A_2}{T' + A_3} \tag{4-69}$$

En el Apéndice I se dan valores de A_1, A_2 y A_3, para T'en "F. Puesto que la Ec. (4-69) está en la forma de presión reducida, la constante A_1 no es la misma que habitualmente se encuentra en otras tabulaciones de la ecuación de Antoine.

Cuando una ecuación de estado resulta adecuada para la presión de vapor de la fase de vapor pero inadecuada para la fase de líquido, se puede utilizar una alternativa a la Ec. (4-67) para calcular ν_L^o. A partir de (4-5 1), integrando desde 0 hasta P_i^s y desde P_i^s hasta **P,**

$$\ln \nu_L^o = \ln \nu_{V_s}^o - \ln \left(\frac{P}{P_i^s} \right) + \frac{1}{RT} \int_{P_i^s}^{P} v_L \, dP \tag{4-70}$$

El último término es la *corrección* ***de Poynting.*** Si el líquido es no compresible, la Ec. (4-70) se reduce a

$$\nu_L^o = \left(\frac{P_i^s}{P} \right) \nu_{V_s}^o \exp \left[\frac{v_L (P - P_i^s)}{RT} \right] \tag{4-71}$$

Para presiones muy altas, como las que existen en yacimientos de petróleo, la corrección de Poynting para gases ligeros es apreciable. A bajas presiones $\nu_{V_s}^o$ es igual a la unidad y el argumento del término exponencial de Poynting tiende hacia cero. Por tanto, ν_L^o tiende a la relación entre la presión de vapor y la presión total, tal como indica la Tabla 4.1.

Ejemplo 4.5 Estímese la fugacidad del isobutano líquido a 190°F (360,93°K) y 500 psia (3,447 Mpa) a partir de,

(a) La ecuación de estado R-K (4-67)

(b) La Ec. (4-71), utilizando la ecuación de Antoine para la presión de vapor, el valor de 0,03506 ft^3/lb (0.002189 m^3/kg) para el volumen específico del líquido a saturación, tomado de Sage y Lacey,[26] y la ecuación R-K para el coeficiente de fugacidad del vapor a saturación.

Compárese el valor estimado con el experimental de Sage y Lacey.[26]

Solución. (a) Según los Ejemplos 4.1 y 4.3, $Z_L = 0{,}1633$, $A = 0{,}03316$ $psia^{-1}$, $B = 1{,}853 \times 10^{-4}$ $psia^{-1}$. Por tanto, $BP = 0{,}09265$ y $A^2/B = 5{,}934$. Substituyendo en (4-67), se obtiene

$$\nu_l^o = \exp\left[0.1633 - 1 - \ln(0.1633 - 0.09265) - 5.934 \ln\left(1 + \frac{0.09265}{0.1633}\right)\right] = 0.4260$$

A partir de (4-13),

$$f_l^o = \nu_l^o P = 0.4260(500) = 213 \text{ psia } (1.47 \text{ MPa})$$

que es 12,4% superior al valor experimental de 189,5 psia (1,307 MPa)

(b) A partir de (4-69), utilizando las constantes de presión de vapor de Antoine y la presión crítica tomada del Apéndice I,

$$P_i^s = 529.056 \exp\left[5.611805 - \frac{3870.419}{190 + 409.949}\right] = 228.5 \text{ psia } (1.575 \text{ MPa})$$

que es solamente 0,35% inferior al valor experimental de 229,3 psia.

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 4.2 se encuentran, a partir de (4-41), las raíces reales 0,7394, 0,1813 y 0,07939 para Z a la presión de saturación. Por tanto, $Z_{V_s} = 0{,}7394$ y $Z_{L_s} = 0{,}07939$. A partir de (4-66),

$$\nu_{V_s} = \exp\left[0.7394 - 1 - \ln(0.7394 - 0.04234) - 5.934 \ln\left(1 + \frac{0.04234}{0.7394}\right)\right] = 0.7373$$

A partir de (4-13), para $P_i^s = 228{,}5$ psia,

$$f_{V_s}^o = \nu_{V_s}^o P_i^s = 0.7373(228.5) = 168.5 \text{ psia } (1.162 \text{ MPa})$$

que es un 3,82% inferior al valor experimental de 175,2 psia. A partir de (4-71),

$$\nu_L^o = \left(\frac{228.5}{500}\right)(0.7373) \exp\left[\frac{0.03506(58.12)(500 - 228.5)}{(10.731)(649.67)}\right] = 0.3648$$

A partir de (4-l 3), para $P = 500$ psia,

$$f_L^o = \nu_L^o P = 0.3648(500) = 182.4 \text{ psia } (1.258 \text{ MPa})$$

que es solamente un 3,75% inferior al valor experimental.[26] La corrección de Poynting es un factor de aproximadamente 1,083. Sin él, $f_L^0 = 168{,}4$ psia.

□

Coeficientes de fugacidad de mezclas

Los coeficientes de fugacidad de mezclas de especies en fases líquida o de vapor se pueden obtener a partir de (4-52). Si se aplica la ecuación de estado R-K, siguiendo un proc .niento bastante tedioso, como el utilizado por Redlich y Kwong,[24] se obtienen las siguientes ecuaciones

$$\phi_{iV} = \exp\left[(Z_V - 1)\frac{B_i}{B} - \ln(Z_V - BP) - \frac{A^2}{B}\left(\frac{2A_i}{A} - \frac{B_i}{B}\right)\ln\left(1 + \frac{BP}{Z_V}\right)\right] \quad (4\text{-}72)$$

$$\phi_{iL} = \exp\left[(Z_L - 1)\frac{B_i}{B} - \ln(Z_L - BP) - \frac{A^2}{B}\left(\frac{2A_i}{A} - \frac{B_i}{B}\right)\ln\left(1 + \frac{BP}{Z_L}\right)\right] \quad (4\text{-}73)$$

Ejemplo 4.6 Estímese el coeficiente de fugacidad del benceno en la mezcla de vapor del Ejemplo 4.2 utilizando la ecuación de estado R-K.

Solución. Substituyendo en (4-72) los correspondientes valores calculados en el Ejemplo 4.2,

$$\phi_{iV} = \exp\left\{(0.7339 - 1)\frac{(1.430\times10^{-4})}{(1.295\times10^{-4})} - \ln(0.7339 - 0.0531)\right.$$
$$\left. -\frac{(0.0257)'}{(1.295\times10^{-4})}\left[\frac{2(0.03004)}{0.0257} - \frac{1.430\times10^{-4}}{1.295\times10^{-4}}\right]\ln\left[1 + \frac{0.0531}{0.7339}\right]\right\} = 0.7055$$

que es substancialmente menor que el valor unidad para un gas ideal y para una solución ideal de gases.

❑

4.6 Propiedades termodinámicas para soluciones ideales a bajas presiones

Las operaciones de separación se realizan con frecuencia a vacío o a presión atmosférica, donde se cumple la ley de los gases ideales. Si además las especies de la mezcla tienen esencialmente el mismo tamaño molecular e iguales fuerzas intermoleculares, se forman soluciones ideales, y se puede deducir una expresión muy sencilla para estimar los valores K. A partir de (4-26) con $\gamma_{iL} = \gamma_{iV} = 1$

$$K_{\text{Ideal}_i} = \frac{f_{iL}^o}{f_{iV}^o} = \frac{\nu_{iL}^o}{\nu_{iV}^o} \quad (4\text{-}74)$$

Si se admite la ley de los gases ideales, la Ec. (4-51) se reduce a $\nu_{iV}^{o} = 1$. Análogamente, si la presión del sistema es próxima a la presión de vapor de las especies, de forma que la corrección de Poynting es despreciable, (4-71) resulta $\nu_{iL}^{o} = P_i^s/P$. Substituyendo estas expresiones de ν_{iV}^{o} y ν_{iL}^{o} en (4-74) se obtiene la expresión del llamado ***valor K de la ley de Raoult.***

$$K_{\text{Raoult, }} = \frac{P_i^s}{P} \tag{4-75}$$

En el Capítulo 3 se ha presentado una deducción alternativa. El valor K de la ley de Raoult es inversamente proporcional a la presión, varía exponencialmente con la temperatura y es independiente de la composición de la fase.

La volatilidad relativa definida por (l-7) es la relación de las presiones de vapor y, por tanto, sólo depende de la temperatura

$$\alpha_{\text{Raoult}_{ij}} = \frac{P_i^s}{P_j^s} \tag{4-76}$$

Un conveniente test experimental de la validez del valor K de la ley de Raoult consiste en medir la presión total sobre una solución líquida de composición conocida a una temperatura dada. El valor experimental se compara entonces con el calculado a partir de (4-75)

$$P = \sum_{i=1}^{C} y_i P = \sum_{i=1}^{C} x_i P_i^s \tag{4-77}$$

Siguiendo esta técnica, Redlich y Kister[33] encontraron que las mezclas isoméricas binarias de isopentano/n-pentano, o-xileno/m-xileno, *m*-xileno/*p*-xileno y *o*-xileno/*p*-xileno, eran representadas por la ley de Raoult, dentro de un error de aproximadamente 0,4%, para todo el intervalo de composición a 1 atmósfera. Las mezclas binarias de cada uno de los tres xilenos isómeros con etilbenceno presentaban una desviación máxima de 0,7%. Sin embargo, si los valores de la volatilidad relativa son próximos a la unidad, tales desviaciones pueden ser importantes en el diseño del equipo de separación.

Para soluciones ideales a baja presión, la densidad molar de la fase de vapor se puede obtener a partir de (4-39). Una estimación de la densidad molar de la fase líquida se obtiene aplicando la siguiente ecuación, que está basada en la aditividad de los volúmenes molares del líquido.

$$\frac{\rho_L}{M} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{C} x_i v_{iL}} \tag{4-78}$$

A presiones bajas y moderadas, admitiendo que el líquido es incompresible, los volúmenes molares de las especies puras de la Ec. (4-78) se pueden estimar por el método de Cavett[34] utilizando la ecuación empírica

$$v_{iL} = \xi_i(5.7 + 3.0T_{r_i}) \tag{4-79}$$

donde la constante $\xi_i$del volumen del líquido se calcula a partir del volumen molar del líquido medido a una temperatura conocida. En el Apéndice I se tabulan valores de volúmenes molares de líquidos.

A partir de (4-61), con las suposiciones de la ley de los gases ideales y de formación de una solución gaseosa ideal, la entalpía del vapor es simplemente

$$H_V = \sum_{i=1}^{C} (y_i H_{iV}^{o}) \tag{4-80}$$

La entalpía del líquido para soluciones ideales se obtiene a partir de (4-63), que se simplifica para dar

$$H_L = \sum_{i=1}^{C} x_i[H_{iV}^{o} - \lambda_i] \tag{4-81}$$

donde λ = calor molar de vaporización, que puede obtenerse a partir de (4-53). Para soluciones ideales a bajas presiones, donde $f_{iL} = P_i^s$, (4-53) se transforma en

$$\lambda_i = RT^2 \left(\frac{d \ln P_i^s}{dT}\right) \tag{4-82}$$

A partir de la Ec. (4-69) para la presión de vapor según Antoine,

$$\ln P_i^s = A_1 - \frac{A_2}{T' + A_3} + \ln P_c \tag{4-83}$$

Diferenciando (4-83) y substituyendo el resultado en (4-82) se obtiene una expresión válida para bajas presiones

$$\lambda = \frac{A_2 RT^2}{(T' + A_3)^2} \tag{4-84}$$

donde $T' = {}^\circ\text{F}$ y T = temperatura absoluta.

Ejemplo 4.7 El estireno se fabrica por deshidrogenación catalítica del etilbenceno. La secuencia de separación comprende destilación a vacío para separar el estireno del etilbenceno

que no ha reaccionado.[35] Estímese la volatilidad relativa para estos dos compuestos basada en los valores K de la ley de Raoult para condiciones típicas de destilación a 80°C (176°F) y 100 torr (13,3 kPa) (se utiliza baja temperatura para evitar la polimerización del estireno). Compárese la volatilidad relativa calculada con el valor experimental de Chaiyavech y Van Winkle.[36] Calcúlese también el calor de vaporización del etilbenceno a 80°C.

Solución. Sea E = etilbenceno y S = estireno. A partir de (4-69), con las constantes de Antoine y las presiones críticas que se dan en el Apéndice I, se calculan las presiones de vapor a 176°F como en el Ejemplo 4.5 obteniendo los valores $P_E^s = 125{,}9$ torr (16,79 kPa) y $P_S^s = 90{,}3$ torr (12,04 kPa). A partir de (4-75), los valores K de la ley de Raoult son

$$K_E = \frac{125.9}{100} = 1.259$$

$$K_S = \frac{90.3}{100} = 0.903$$

A partir de (4-76), la volatilidad relativa según la ley de Raoult es

$$\alpha_{E,S} = \frac{1.259}{0.903} = 1.394$$

Interpolando los datos experimentales ajustados de Chiyavech y Van Winkle

$K_E = 1{,}280$ (1,64% superior al estimado)

$K_S = 0{,}917$ (1,53% superior al estimado)

$\alpha_{E,S} = 1{,}396$ (solamente 0,14% superior al estimado)

Esta buena concordancia indica que el etilbenceno y el estireno siguen muy aproximadamente la ley de Raoult para las condiciones de destilación a vacío.

Puesto que la presión es baja, el calor de vaporización puede estimarse a partir de (4-84)

$$\lambda = \frac{(5862.905)(1.987)(635.67)^2}{(176 + 349.8527)^2} = 17023 \text{ Btu/lbmol (39.6 MJ/kmol)}$$

y

$$\frac{\lambda}{M} = \frac{17023}{106.168} = 160.3 \text{ Btu/lb (372.8 kJ/kg)}$$

El API *Technical Data Book-Petroleum Refining* (1966) da un valor de 159 Btu/lb. □

4.7 Propiedades termodinámicas de soluciones ideales a bajas y moderadas presiones

Para soluciones ideales, en las que $\gamma_{iL} = \gamma_{iV} = 1$, cuando la presión es superior a

la atmosférica y no se cumple la ley de los gases ideales, se aplica la Ec. (4-74) en la forma

$$K_{\text{Ideal}_i} = \frac{\nu_{iL}^o}{\nu_{iV}^o} \tag{4-85}$$

El ***valor K idea/,*** definido por (4-85) fue introducido por G. G. Brown, W. K. Lewis y otros.[37] Lo mismo que ocurre con el valor ***K*** de la ley de Raoult, el-valor ***K*** ideal es independiente de la composición de la fase.

A pesar del amplio uso del concepto del valor ***K*** idea1 en los cálculos industriales, no existe una base termodinámica sólida para el cálculo de coeficientes de fugacidad de especies puras según la Ec. (4-85). Mehra, Brown y Thodos[8] estudiaron el hecho de que, para el equilibrio líquido-vapor a una temperatura y presión del sistema dadas, por lo menos uno de los componentes de la mezcla no puede existir como vapor puro y por 10 menos otro de los componentes no puede existir como líquido puro. Por ejemplo, en la Fig. 4.3, a una presión reducida de 0,5 y una temperatura reducida de 0,9, el metano sólo puede existir como vapor y el tolueno solamente puede existir como líquido. Es posible calcular ν_L^o o ν_V^o para cada especie, pero no ambos, salvo que $\nu_L^o = \nu_V^o$, que corresponde a las condiciones de saturación. Un problema todavía más serio se presenta con especies cuyas temperaturas críticas son inferiores a la temperatura del sistema. Se ha tratado de superar estas dificultades mediante el desarrollo de correlaciones de la fugacidad de especies puras para estados hipotéticos por procedimientos de extrapolación tratados por Prausnitz.[38]

Las suposiciones de solución idea1 son aplicables a mezclas de isómeros u homólogos que tienen temperaturas de ebullición relativamente próximas. En este caso solamente se requieren extrapolaciones limitadas de las fugacidades de los componentes puros en las regiones hipotéticas. A continuación se presenta una técnica de extrapolación frecuentemente utilizada.[39] La Ec. (4-7 1), que supone líquido no compresible, se utiliza para determinar ν_{iL}^o, con independencia de que la región sea hipotética o no. A partir de las Ecs. (4-71) y (4-85) se obtiene

$$K_{\text{Ideal}_i} \cong \left(\frac{P_i^s}{P}\right)\left(\frac{\nu_{iV_s}^o}{\nu_{iV}^o}\right) \exp\left[\frac{v_{iL}\,(P - P_i^s)}{RT}\right] \tag{4-86}$$

Para determinar los coeficientes de fugacidad del vapor puro la Ec. (4-51) se escribe en la forma

$$\nu_{iV}^o = \exp\left(\int_0^P \frac{(Z-1)}{P}\,dP\right) \tag{4-87}$$

A presiones bajas y moderadas el integrando de (4-87) es aproximadamente constante para una temperatura dada. Por tanto, la integración se realiza fácilmente, obteniéndose el siguiente resultado en forma reducida

$$\nu_{iV}^{o} = \exp\left[P_{r_i}\left(\frac{Z-1}{P_{r_i}}\right)_{P_{r_i}=0}\right] \tag{4-88}$$

El término $[(Z - 1)/P_{r_i})]$, para $P_{r_i} = 0$, se determina a partir de una adecuada ecuación de estado. Si se utiliza la ecuación R-K, resulta conveniente una forma reducida. Combinando (4-38), (4-40), (4-44), (4-45) y (4-46) se obtiene

$$Z = \frac{1}{1 - (0.0867 P_r/T_r Z)} - T_r^{2.5} Z\left(\frac{0.4278 P_r}{1 + (0.0867 P_r/T_r Z))}\right) \tag{4-89}$$

En el límite

$$\left(\frac{Z-1}{P_r}\right)_{P_r=0} = \frac{0.4278}{T_r^{2.5}} \tag{4-90}$$

A partir de (4-90) y (4-88) se obtiene

$$\nu_{iV}^{o} = \exp\left(\frac{0.4278\ P_r}{T_{r_i}^{2.5}}\right) \tag{4-91}$$

Una ecuación de trabajo para el valor K ideal aplicable a presiones bajas y moderadas se obtiene combinando (4-91) con (4-86)

$$K_{\text{ideal}_i} = \left(\frac{P_i^s}{P}\right)\exp\left[\frac{0.4278}{T_{r_i}^{2.5} P_{c_i}}(P - P_i^s) + \frac{v_{iL}(P - P_i^s)}{RT}\right] \tag{4-92}$$

El término exponencial es una corrección del valor K de la ley de Raoult y, según se verá en el próximo ejemplo, se puede despreciar para presiones moderadas.

Ejemplo 4.8 El sistema propileno-l-buteno es de esperar que siga las leyes de las soluciones ideales a presiones moderadas. Utilícese (4-92) para calcular los valores Ka 100°F (310,93 °K) en un intervalo de presión comprendido entre aproximadamente 60 psia (413,69 kPa) y 200 psia (1,379 MPa). Compárense los resultados con los valores K de la ley de Raoult y con los datos experimentales de Goff, Farrington y Sage.[40]

Solución. Utilizando en (4-69) las constantes tomadas del Apéndice I, se obtienen, procediendo de igual forma que en el Ejemplo 4.5, los valores de 229,7 psia (1,584 MPa) y 63,0 psia (434 kPa) para las presiones de vapor del propileno y el l-buteno, respectivamente, que concuerdan con los valores medidos de 227,3 psia y 62,5 psia. Los valores K de la ley de Raoult se obtienen directamente de (4-75) y se representan en la Fig. 4.4. Los valores K idea-

les se determinan a partir de (4-92) utilizando volúmenes molares del líquido calculados a partir de (4-79). Por ejemplo, según el Apéndice I, para l-buteno a 25°C (536,67°R), el volumen molar del líquido es 95,6 cm^3/mol-g (1,532 ft^3/lbmol). A partir de (4-79),

$$\xi = \frac{1.532}{[5.7 + 3(536.67/755.3)]} = 0.1956 \text{ ft}^3/\text{lbmol}$$

A 100°F (559,67°R), a partir de (4-79) con este valor de ξ

$$v_L = 0.1956\left[5.7 + 3\left(\frac{559.67}{755.3}\right)\right] = 1{,}55 \text{ ft}^3/\text{lbmol}$$

A 150 psia (1,034 MPa) y 100°F, el valor K ideal para l-buteno obtenido a partir de (4-92) es

$$K_{\text{Ideal}} = \left(\frac{63.0}{150}\right) \exp\left[\frac{0.0867}{(559.67/755.3)(583)} - \frac{0.4278}{(559.67/755.3)^{2.5}(583)} - \frac{1.55}{(10.73)(559.67)}\right]$$

$$(63 - 150) = 0.483$$

En la Fig. 4.4 se representan los valores K ideales juntamente con los puntos de los datos experimentales. En general, la concordancia entre los valores K ideales calculados y los experimentales es excelente. Los valores K de la ley de Raoult tienden a ser más elevados para el propileno con relación al l-buteno. A 125 psia (862 kPa), las volatilidades relativas del propileno con relación al l-buteno calculadas a partir de (l-7) son

$$\alpha_{\text{Raoult}} = \frac{1.838}{0.504} = 3.65$$

$$\alpha_{\text{Ideal}} = \frac{1{,}627}{0{,}557} = 2{,}92$$

$$\alpha_{\text{Expt}} = \frac{1.625}{0.560} = 2.90$$

La concordancia entre la volatilidad relativa ideal y experimental es casi coincidente, pero en cambio la volatilidad relativa de la ley de Raoult muestra una importante desviación positiva del 26%.

□

El problema de estados hipotéticos puede causar también dificultades en la formulación de ecuaciones termodinámicas para la densidad y la entalpía de soluciones ideales. Sin embargo, para presiones bajas a moderadas, las expresiones de la fugacidad utilizadas en la formulación del valor K ideal, dadas por (4-92), se pueden usar también para deducir expresiones consistentes de otras magnitudes termodinámicas. La Ec. (4-54), por ejemplo, constituye una vía para obtener volúmenes molares de vapores puros

$$v_{iV} = RT\left(\frac{\partial \ln f^o_{iV}}{\partial P}\right)_T \qquad (4\text{-}93)$$

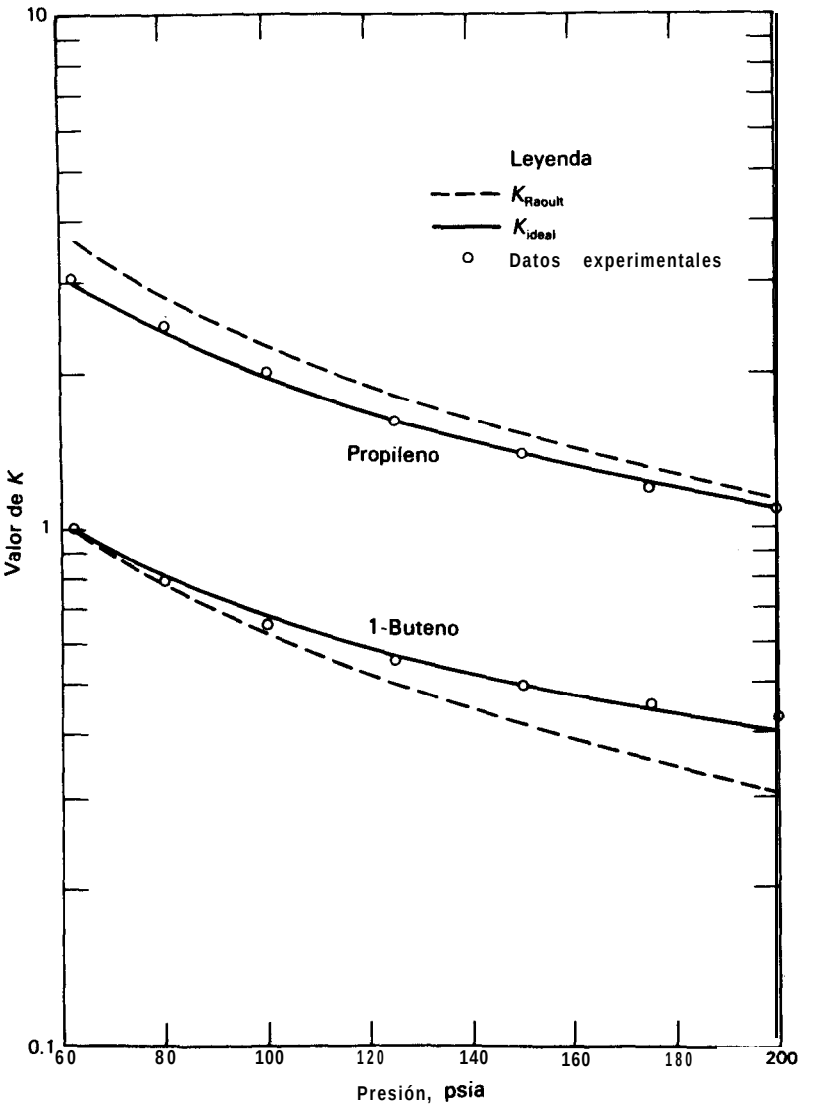


Figura 4.4 Valores K para el sistema propileno-1-buteno a 100°F.

A partir de (4-91) con $f_{iV}^{o} = \nu_{iV}^{o} P$

$$\ln f_{iV}^{o} = \ln P - \left(\frac{0.4278 P_{r_i}}{T_{r_i}^{2.5}}\right) \tag{4-94}$$

Diferenciando (4-94) y substituyendo en (4-93) se obtiene

$$v_{iV} = \frac{RT}{P} - \frac{0.4278\, RT_{c_i}}{P_{c_i} T_{r_i}^{1.5}} \tag{4-95}$$

Para soluciones ideales se toman los volúmenes molares de las especies para obtener la densidad molar de la mezcla de vapor

$$\frac{\rho}{M} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{C} y_i v_{iV}} \tag{4-96}$$

La Ec. (4-53) expresa el efecto de la presión sobre la entalpía de un vapor puro como

$$H_{iV}^{o} - H_{iV} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_{iV}^{o}}{\partial T} \right)_P \tag{4-97}$$

Diferenciando (4-94), substituyendo el resultado en (4-97) y sumando se llega a la siguiente ecuación para la entalpía de una mezcla en fase de vapor

$$H_V = \sum_{i=1}^{C} y_i \left[H_{iV}^{o} - \frac{1.0695\, RTP_{r_i}}{T_{r_i}^{2.5}} \right] \tag{4-98}$$

La densidad de una mezcla líquida puede calcularse de forma aproximada a partir de (4-78) y (4-79). Aplicando (4-53) se deduce una relación para la entalpía de soluciones líquidas ideales,

$$H_{iV}^{o} - H_{iL} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_{iL}^{o}}{\partial T} \right)_P \tag{4-99}$$

La fugacidad de la fase líquida se obtiene combinando (4-13) y (4-71)

$$\ln f_{il}^{o} = \ln \nu_{il}^{o} + \ln P = \ln P_i^{s} + \ln \nu_{iV_s}^{o} + \frac{v_{il}(P - P_i^{s})}{RT} \tag{4-100}$$

Substituyendo P_i^{s} de la Ec. (4-83), $\nu_{iV_s}^{o}$ de la Ec. (4-91) con P_{r} evaluada a saturación y v_{iL} de la Ec. (4-79), diferenciando la ecuación que resulta para f_{iL}^{o}, despejando la

entalpía de las especies líquidas y sumando, se obtiene la siguiente expresión para la entalpía de una mezcla líquida ideal

$$H_L = \sum_{i=1}^{C} x_i \left\{ H_{iV}^{\circ} - \frac{1.0695RTP_i^s}{P_{c_i}T_{r_i}^{2.5}} - \frac{P_i^s T A_{2_i}}{(T' + A_3)_i^2}\left[\frac{RT}{P_i^s} - \frac{0.4278RT_{c_i}}{P_{c_i}T_{r_i}^{1.5}} - v_{iL}\right] + 5.7\,\xi_i(P - P_i^s)\right\} \quad (4\text{-}101)$$

Los cuatro términos del segundo miembro de la Ec. (4-101) corresponden a las cuatro contribuciones del segundo miembro de la Ec. (4-63).

Ejemplo 4.9 A 100°F (310,93°K) y 150 psia (1,034 MPa), Goff et al.[40] midieron las composiciones de las fases en equilibrio del sistema propileno-l-buteno. La composición de la fase líquida era de 56 moles %. Suponiendo que la solución se comporta como ideal, estímese la entalpía de la fase líquida con relación al vapor a 0°F (−17,8°C) y 0 psia.

Solución. A partir de (4-60), utilizando las constantes de entalpía para el vapor de propileno tomadas del Apéndice I, tendremos

$$H_V^{\circ} = 13.63267(100) + \frac{0.2106998 \times 10^{-1}(100)^2}{2} + \frac{0.249845 \times 10^{-5}(100)^3}{3} - \frac{0.1146863 \times 10^{-7}(100)^4}{4} + \frac{0.5247386 \times 10^{-11}(100)^5}{5}$$

$$= 1469.17 \text{ Btu/lbmol } (3.415 \text{ MJ/kmol})$$

A partir de (4-101), utilizando los resultados del Ejemplo 4.8, para el componente propileno con = 0.1552 ft^3/lb y v_{iL} de la Ec. (4-79),

$$H_L = 1469.17 - \frac{1.0695(1.987)(559.67)(229.7/667.0)}{(559.67/657.2)^{2.5}} - \frac{229.7(559.67)(3375.447)}{(100 + 418.4319)^2} \times \left\{\frac{1.987(559.67)}{229.7} - \frac{0.4278(1.987)(657.2)}{667.0(559.67/657.2)^{1.5}} - 0.1552\left[5.7 + 3\left(\frac{559.67}{657.2}\right)\right]\left(\frac{1.987}{10.73}\right)\right\} + \frac{5.7(0.1552)(150 \quad 229.7)\ 1.987}{(10.73)}$$

$$= 1469.17 - 612.02 - 5712.72 - 13.06$$

$$= -4868.63 \text{ Btu/lbmol de propileno } (-11.32 \text{ MJ/kmol})$$

Un cálculo análogo para el l-buteno utilizando una presión de vapor de 63,0 psia (434,4 kPa), según el Ejemplo 4.8, conduce a

$$H_L = -6\ 862{,}10 \text{ Btu/lbmol } (-15{,}95 \text{ MJ/kmol}) \text{ de l-buteno}$$

La entalpía de la mezcla líquida ideal se calcula a partir de

$$H_l = \sum_{i=1}^{2} (x_i H_{il}) = 0.56(-4863.63) + 0.44(-6862.10)$$

$$= -5\,745{,}76 \text{ Btu/lbmol } (-13{,}36 \text{ MJ/kmol}) \text{ de mezcla}$$

cl

4.8 Ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong

La termodinámica de soluciones ideales se aplica con gran frecuencia a mezclas de componentes no polares, especialmente hidrocarburos tales como parafinas y olefinas. La Fig. 4.5 muestra curvas experimentales del valor K para un hidrocarburo ligero, etano. en diferentes mezclas binarias con otros hidrocarburos menos volá-

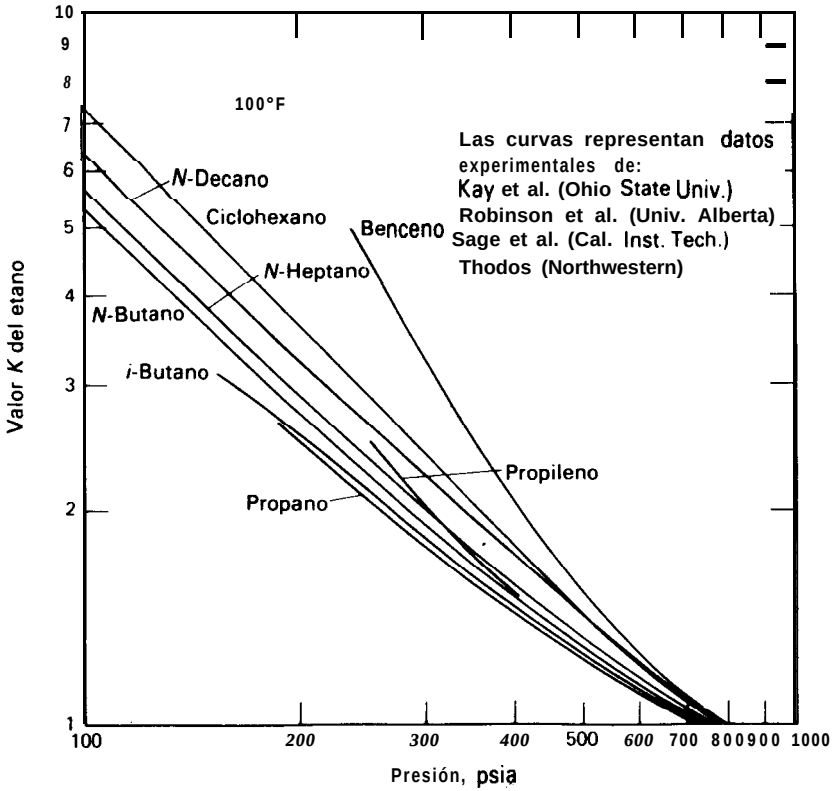


Figura 4.5 Valores K de etano en mezclas binarias de hidrocarburos a 100°F

tiles a 100°F (310,93°K) y presiones desde 100 psia (689,5 kPa) hasta ***presiones de convergencia*** comprendidas entre 720 y 780 psia (4,964 MPa a 5,378 MPa). Para la presión de convergencia los valores de K para todas las especies de la mezcla se hacen iguales a la unidad, resultando imposible la separación mediante operaciones basadas en el equilibrio líquido-vapor. La temperatura de 100°F es próxima a la temperatura crítica de 550,0°R (305,56°K) para el etano. La Fig. 4.5 muestra que el etano no forma soluciones ideales con todos los demás componentes debido a que los valores K dependen del otro componente, aún para parafinas homólogas. A 300 psia el valor K del etano en benceno es un 80% superior que en propano.

Las propiedades termodinámicas de mezclas no ideales de hidrocarburos se pueden predecir mediante una ecuación de estado sencilla si es válida tanto para la fase de vapor como para la de líquido. Aunque la ecuación de Benedict-Webb-Rubin (B-W-R) ha recibido la mayor atención, se han realizado numerosos intentos para mejorar la ecuación de estado más sencilla R-K con el fin de predecir las propiedades de la fase líquida con una exactitud comparable a la de la fase de vapor. La principal dificultad de la ecuación R-K original es su incapacidad para predecir con exactitud la presión de vapor, tal como se observa en la Ec. 4.3. Tomando como base el éxito de un trabajo anterior de Wilson,[41] Soave[12] adicionó un tercer parámetro, el factor acéntrico de Pitzer, a la ecuación R-K y obtuvo una concordancia casi exacta con los datos de presión de vapor de hidrocarburos puros. El límite de exactitud de tales ecuaciones de tres parámetros ha sido estudiado por Redlich.[42]

La modificación de Soave de la ecuación R-K, que se refiere aquí como la ecuación S-R-K, es

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_a}{v(v + b)} \tag{4-102}$$

donde a, dado por la Ec. (4-103), depende de la temperatura y substituye al término $1/T^{0,5}$ en la Ec. (4-38). A partir de (4-51) y (4-103) se pueden deducir expresiones para ν_{iL}^{o} y ν_{iV}^{o}. Soave calculó valores de a en la Ec. (4-102) para diferentes especies de hidrocarburos en un intervalo de temperaturas reducidas utilizando datos de presión de vapor y la condición de saturación $\nu_{iL}^{o} = \nu_{iV}^{o}$ con el fin de obtener la siguiente correlación para a

$$a = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \tag{4-103}$$

siendo $m = 0,480 + 1,574\omega + 0,176\omega^2$.

A partir de (4-102) y (4-103) y las ecuaciones de la Tabla 4.3 se pueden deducir ecuaciones para el cálculo de propiedades termodinámicas, de una forma análoga a fa ecuación original R-K. Las expresiones que resultan son aplicables tanto a fa-

ses líquidas como de vapor con tal de que se utilicen la composición de la fase y el factor de compresibilidad adecuados

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \tag{4-104}$$

$$\nu_i^o = \exp\left[Z - 1 - \ln(Z - B_i) - \frac{A_\mu}{B_i}\ln\left(\frac{Z + B_i}{Z}\right)\right] \tag{4-105}$$

$$\phi_i = \exp\left\{(Z-1)\frac{B_i}{B} - \ln(Z-B) - \frac{A}{B}\left[\frac{2A_i^{0.5}}{A^{0.5}} - \frac{B_i}{B}\right]\ln\left(\frac{Z+B}{Z}\right)\right\} \tag{4-106}$$

$$H = H_V^o + RT\left\{Z - 1 - \frac{1}{B}\ln\left(\frac{Z+B}{Z}\right)\sum_{i=1}^{C}\sum_{j=1}^{C} y_i y_j A_{ij}\left[1 - \frac{m_i T_{r_i}^{0.5}}{2a_i^{0.5}} - \frac{m_j T_{r_j}^{0.5}}{2a_j^{0.5}}\right]\right\} \tag{4-107}$$

En la Ec. (4-105), Z es el factor de compresibilidad para la especie pura. Las constantes A_i, B_i, A y B dependen de T_{r_i}, P_{r_i} y ω_i. Para especies puras

$$^*A_i = 0.42747\, a_i \frac{P_{r_i}}{T_{r_i}^2} \tag{4-108}$$

$$^*B_i = 0.08664\frac{P_{r_i}}{T_{r_i}} \tag{4-109}$$

Las reglas de mezcla para especies no polares son las mismas de la ecuación original R-K. Por ejemplo, para mezclas en fase de vapor

$$A = \sum_{i=1}^{C}\sum_{j=1}^{C} y_i y_j A_{ij} \tag{4-110}$$

donde

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{0.5} \tag{4-111}$$

$$B = \sum_{i=1}^{C} y_i B_i \tag{4-112}$$

Una vez que se obtienen las adecuadas raíces de Z a partir de la Ec. (4-104), se pueden calcular fácilmente mediante (4-27) otras propiedades termodinámicas, incluyendo también valores K. Se dispone [43] de un programa de calculadora en FORTRAN para realizar los cálculos.

Excepto para el hidrógeno, las ecuaciones S-R-K pueden también aplicarse para gases ligeros tales como nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y sul-

* Las Ecs. (4-108) y (4-109) son diferentes de (4-44) y (4-45).

furo de hidrógeno, si se incorporan los parámetros k_{ij} de interacción en una revisión de (4-l ll) expresada en la forma

$$A_{ij} = (1 - k_{ij})(A_i A_j)^{1/2} \tag{4-113}$$

Se han calculado valores de k_{ij} para muchas parejas binarias a partir de datos experimentales.[32,43]

West y Erbar[44] han utilizado numerosos datos experimentales de mezclas de hidrocarburos para evaluar las ecuaciones S-R-K, obteniendo los resultados que se resumen en la Tabla 4.4. Se incluyen también sus evaluaciones para la correlación de Chao-Seader (C-S)[13] descrita en el Capítulo 5 y la modificación de Starling y Han de la ecuación B-W-R.[10,11] Las ecuaciones S-R-K conducen globalmente a los mejores resultados para valores K y entalpías en amplios intervalos de temperatura y presión. Sin embargo, tal como se ha indicado, la correlación S-R-K, análogamente a lo que ocurre con la ecuación R-K, no es capaz de predecir la densidad del líquido con buena exactitud. Una reciente ampliación de la ecuación R-K realizada por Peng y Robinson[45] resulta más satisfactoria a este respecto.

La Fig. 4.6 muestra la capacidad de la correlación S-R-K para predecir valores K para el sistema multicomponente de 10 especies estudiado experimentalmente por Yarborough.[46] Los datos cubren un intervalo de volatilidad superior al triple. Por otra parte, la correlación S-R-K resulta muy adecuada para predecir valores y en-

Tabla 4.4 Resumen de la evaluación, según West y Erbar, de correlaciones termodinámicas para sistemas de hidrocarburos[44]

Propiedad termodinámica	Valor K	Entalpía	Densidad del líquido
Número datos puntuales	3510	21 composiciones	709
Intervalo de temperatura, °F	-240 hasta 500	<-150 hasta>150	32 hasta 140
Presión, psia	hasta 3707	hasta>1000	200 hasta 2000

Correlación	Desviación media absoluta, %	Desviación media absoluta, Btu/lb	Desviación media absoluta, %
S-R-K	13.6	2.1	9.78
C - S	15.5	—	—
Starling-Han B-W-R	19.0	3.1	1.14

Fuente. E. W. West y J. H. Erbar, "An Evaluation of Four Methods of Predicting Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbon Systems,", comunicación presentada en el 52nd Annual Meeting of NGPA, Dallas, Texas, March 26-28, 1973.

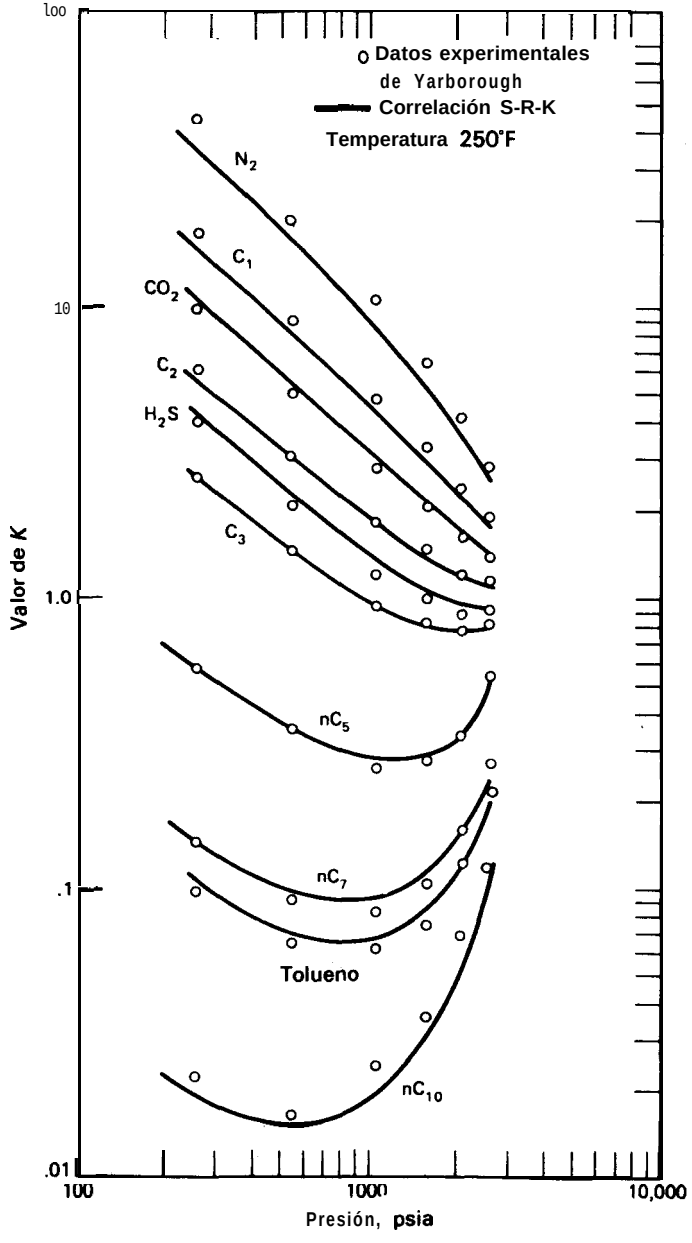


Figura 4.6 Correlación de datos experimentales del valor *K* y de los obtenidos con la correlación S-R-K.

talpías en sistemas de gas natural a temperaturas criogénicas, donde no siempre es adecuada la correlación C-S. En las Figs. 4.7 y 4.8, que están basadas en datos de Cavett[47] y de West y Erbar,[44] se comparan valores de K calculados por las correlaciones C-S y S-R-K con valores de K experimentales obtenidos por Wichterle y Kobayashi[48] para el sistema metano-propano a -175°F (-115°C) en un intervalo de presiones comprendido entre aproximadamente 25 y 200 psia (0,172 a 1,379 MPa). Mientras que la correlación S-R-K se ajusta muy bien a los datos experimentales, la correlación C-S presenta desviaciones medias de aproximadamente 16% y 32% para el metano y el propano, respectivamente.

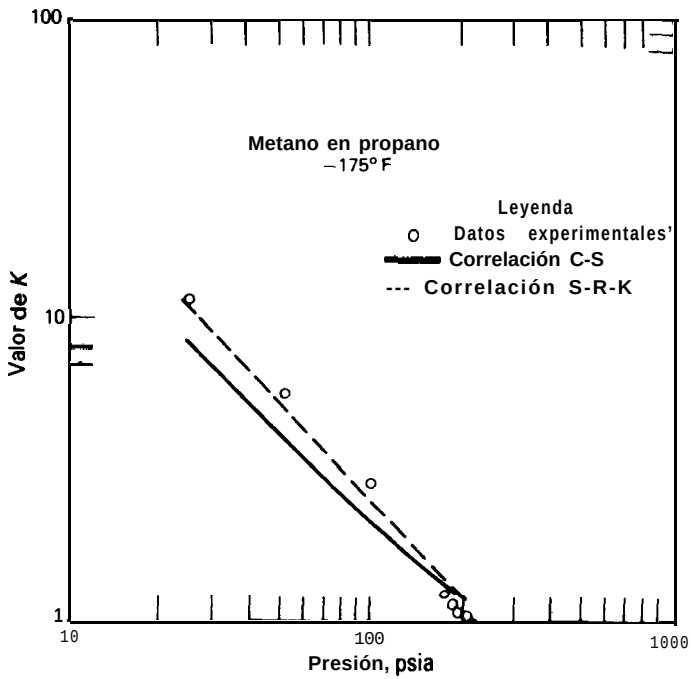


Figura 4.7 Valor de K para metano en propano en condiciones criogénicas. (Datos de R. H. Cavett, "Monsanto Physical Data System", comunicación presentada al AIChE meeting, 1972, y E. W. West y J. H. Erbar, "An Evaluation of Four Methods of Predicting Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbon Systems". comunicación presentada al NGPA meeting, 1973.)

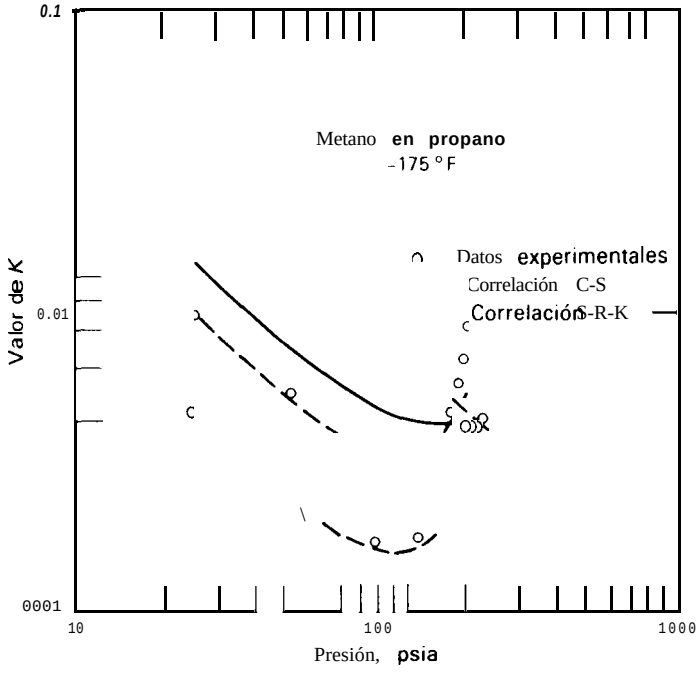


Figura 4.8 Valor de K para metano en propano en condiciones criogénicas. (Datos de R. H. Cavett, "Monsanto Physical Data System", comunicación presentada al AIChE meeting, 1972, y E. W. West y J. H. Erbar, "An Evaluation of Four Methods of Predicting Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbon Systems", comunicación presentada al NGPA meeting, 1973.)

Ejemplo 4.10 Wichterle y Kobayashi[48] midieron composiciones de fases en equilibrio para el sistema metano-etano-propano desde -175 hasta -75°F (158,15 a 213,71°K) y presiones hasta 875 psia (6,033 MPa). Una serie de datos es la siguiente

Especie	x_i	y_i	K_i
Metano	0.4190	0.9852	2.35
Etano	0.3783	0.01449	0.0383
Propano	0.2027	0.0003 12	0.00154

Utilícese la correlación de Soave-Redlich-Kwong para estimar el factor de compresibilidad, la entalpía (con relación al vapor a 0°F y presión cero) y los valores de K para las fases en equilibrio. En el Apéndice I se encuentran las constantes que se requieren de las especies puras. Todos los valores de k_{ij} son 0,0. Compárense los valores de K estimados con los experimentales.

Solución. Utilizando una calculadora se obtuvieron los siguientes resultados

	Fase líquida	Fase de vapor
Z	0.0275	0.9056
M, Lb/lbmol	27.03	16.25
v, Ft^3/lbmol	0.8401	27.66
ρ, Lb/ft^3	32.18	0.5876
H, Btu/lbmol	-4723.6	- 1696.5
H/M, Btu/lb	-174.7	-104.4

	Valores K		
Especie	Experimental	S-R-K	% Desviación
Metano	2.35	2.33	-0.85
Etano	0.0383	0.0336	12.27
Propano	0.00154	0.00160	3.90

Como puede observarse, la concordancia es buena para metano y propano. Un ajuste del factor acéntrico para el etano mejoraría la concordancia para esta especie.

c l

La ecuación de Soave-Redlich-Kwong está aumentando rápidamente su aceptación en la industria de tratamiento de hidrocarburos. Posteriores desarrollos, como el de Peng y Robinson,[45] están dirigidos a mejorar las predicciones de la densidad del líquido y el equilibrio entre fases en la región crítica. Sin embargo, el uso de tales ecuaciones está en general limitado a moléculas no polares relativamente pequeñas. Los cálculos del equilibrio entre fases con las ecuaciones S-R-K requieren una estimación inicial de las composiciones de las fases.

Referencias bibliográficas

1. Perry. R. H. and C. H. Chilton, Eds. ***Chemical Engineers' Handbook,*** 5th ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1973, 4-43 to 4-65.
2. Gully, A. J., ***Refining Engineer, 31,*** C-34 to C-47 (May, 1959).
3. Stocking, M., J. H. Erbar, and R. N. Maddox, ***Refining Engineer, 32, C-15*** to C-18 (April, 1960).
4. Grayson. H. G., *Proc. API, **42,*** III, 62-71 (1962).
5. Hougen, 0. A.. K. M. Watson, and R. A. Ragatz, ***Chemical Process Principies. Part II, Thermodynamics,*** 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc.. New York, 1959, 892-893.
6. Prnusnitz, J. M., ***Molecular Thermodynamics** of **Fluid-Phase** Equil-*

ibria, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1969, 19-22.

7. Hougen, 0. A., and K. M. Watson, ***Chemical Process Principles, Part II, Thermodynamics,*** John Wiley & Sons, Inc., New York, 1947, 663-665.

8. Mehra, V. S., G. M. Brown, and G. Thodos, ***Chem. Eng. Sci.. 17, 33-13*** (1962).

9. Benedict, M., G. B. Webb, and L. C. Rubin, ***Chem. Eng. Progr., 47, 449-454*** (1951).

10. Stárling, K. E., and M. S. Han. ***Hydrocarbon Processing,*** **51** (5), 129–132 (1972).

11. Starling, K. E., and M. S. Han, ***Hydrocarbon Processing,*** **51 (6);** 107-l 15 (1972).

12. Soave, G., ***Chem. Eng. Sci., 27,*** 1197-1203 (1972).

13. Chao, K. C., and J. D. Seader, ***AIChE J., 7,*** 598–605 (1961).

14. Grayson, H. G., and C. W. Streed, Paper 20-PO7, Sixth World Petroleum Conference, Frankfurt, June, 1963.

15. Prausnitz, J. M., C. A. Eckert, R. V. Orye, and J. P. O'Connell, ***Computer Calculations for Multicomponent Vapor- Liquid Equilibria,*** Prentice–Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1967.

16. Lee, B., J. H. Erbar, and W. C. Edmister, ***AIChE J., 19, 349-356*** (1973).

17. Robinson, R. L., and K. C. Chao, ***Ind. Eng. Chem., Process Design Deuel.,*** 10, 221-229 (1971).

18. Prausnitz, J. M., and P. L. Chueh, ***Computer Calculations for High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria,*** Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1968).

19. Reid, R. C., and T. K. Sherwood, ***The Properties of Gases and Liquids,*** 2nd ed.. McGraw–Hill Book Co.. New York, 1966, 47-60.

20. O'Connell, J. P.. and J. M. Prausnitz, ***Ind. Eng. Chem., Ptocess Des. Develop., 6, 245-250*** (1967).

21. Hayden, J. G., and J. P. O'Connell, ***Ind. Eng. Chem., Process Des. Deuelop.,*** **14, 209-216** (1975).

22. Beattie, J. A., and 0. C. Bridgeman, ***J. Amer. Chem. Soc., 49,*** 1665-1666 (1927).

23. Benedict, M., G. W. Webb, and L. C. Rubin, ***J. Chem. Phys., 8, 334-345*** (1940).

24. Redlich, O., and J. N. S. Kwong, ***Chem. Reo., 44, 233-244*** (1949).

25. Shah, K. K., and G. Thodos, ***Ind. Eng. Chem., 57*** (3), ***30-37*** (1965).

26. Sage, B. H., and W. N. Lacey, ***Ind. Eng. Chem., 30,*** 673-681 (1938).

27. Edmister, ***W. C., Hydrocarbon Processing, 47*** (9), ***239-244*** (1968).

28. Glahville, J. W., B. H. Sage, and W. N. Lacey, ***Ind. Eng. Chem., 42, 508-513*** (1950).

29. Edmister, W. ***C., Hydrocarbon Processing, 47*** (10), 145–149 (1968).

30. Yarborough, L., and W. C. Edmister, ***AIChE J., 11, 492-497*** (1965).

31. Pitzer, K. S., D. Z. Lippman, R. F. Curl, Jr., C. M. Huggins, and D. E. Petersen, ***J. Amer. Chem. Soc., 77,*** 3433-3440 (1955).

32. Reid, R. C., J. M. Prausnitz, and T. K. Sherwood, ***The Properties of Gases and Liquids,*** 3rd ed., McGraw–Hill Book Company, New York, 1977, 184-185 and 193-197.

33. Redlich, O., and A. T. Kister, ***J. Amer. Chem. Soc., 71, 505-507*** (1949).

34. Cavett, R. H., *Proc. API, 42,* 351–366 (1962).

35. Frank. J. C., G. R. Geyer, and H. Kehde, *Chem. Eng. Prog., 65 (2).* 79-86 (1969).

36. Chaiyavech, P.. and M. Van Winkle. *J. Chem. Eng.* Data, 4, 53-56 (1959).

37. Edmister, W. C., *Petroleum Refiner,* 28 (5), 149-160 (1949).

38. Prausnitz. J. M.. *AIChE J., 6. 78-82* (1961).

39. Benedict, M., C. A. Johnson, E. Solomon, and L. C. Rubin. *Trans. AIChE, 41, 371-392 (1945).*

40. Goff, G. H., P. S. Farrington, and B. H. Sage, *Ind. Eng. Chem., 42.* 735–743 (1950).

41. Wilson. G. M., *Advan. Cryog. Eng.,* II, 392–400 (1966).

42. Redlich. O., *Ind. Eng. Chem., Fundam..* 14, *257 (1975).*

43. GPA K and H Computer Program, Gas Processors Association, Tulsa, Oklahoma (August, 1974).

44. West, E. W., and J. H. Erbar, "An Evaluation of Four Methods of Predicting Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbon Systems," paper presented at the 52nd Annual Meeting of NGPA, Dallas, Texas, March 26–28, 1973.

45. Peng, D. Y.. and D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem., Fundam.,* 15, 59–64 (1976).

46. Yarborough, L.. *J. Chem. Eng. Data,* 17, 129-133 (1972).

47. Cavett, R. H.. "Monsanto Physical Data System." paper presented at the 6Sth Annual Meeting of AIChE, New York. November 26-30, 1972.

48. Wichterle, I., and R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data, 17,* 4–18 *(1972).*

Problemas

4.1 Para un componente cualquiera i de un sistema multicomponente y multifase, dedúzcase la Ec. (4-12), la igualdad de fugacidad, a partir de la Ec. (4-Q la igualdad de potencial químico, y la Ec. (4-l 1), la definición de fugacidad.

4.2 Indíquese cuál de las siguientes expresiones del valor de K, si es que ocurre en algún caso, es (son) rigurosa(s). Para aquellas expresiones, si es que las hay, que no son rigurosas, menciónense las suposiciones realizadas.

(a) $K_i = \dfrac{\phi_{iL}}{\phi_{iV}}$ (b) $K_i = \dfrac{\nu^o_{iL}}{\nu^o_{iV}}$ (c) $K_i = \nu^o_{iL}$ (d) $K_i = \dfrac{\gamma_{iL}\nu^o_{iL}}{\phi_{iV}}$

(e) $K_i = \dfrac{P^s_i}{P}$ (f) $K_i = \left(\dfrac{\gamma_{iL}}{\gamma_{iV}}\right)\left(\dfrac{\nu^o_{iL}}{\nu^o_{iV}}\right)$ (g) $K_i = \dfrac{\gamma_{iL}P^s_i}{P}$

4.3 Los coeficientes de distribución para el equilibrio líquido-líquido pueden calcularse a partir de

$$K_{D_i} \equiv \frac{x^{\mathrm{I}}_i}{x^{\mathrm{II}}_i} = \frac{\phi^{\mathrm{II}}_{iL}}{\phi^{\mathrm{I}}_{iL}}$$

(a) Dedúzcase esta ecuación
(b) ¿Por qué rara vez se utiliza esta ecuación para la predicción dc K_D?

4.4 Repítase el Ejemplo 4.2 para la mezcla de vapor dada a 400°F y una presión de 350 psia. En estas condiciones el vapor estará sobrecalentado.

4.5 Calcúlese la densidad, en kilogramos por metro cúbico, del isobutano a 93°C y 1 723 kPa con (a) la ley de los gases ideales, (b) la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

4.6 Para la ecuación de estado de Redlich-Kwong dedúzcase una expresión para

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P$$

4.1 Utilícese la ecuación de estado de van der Waals para calcular el volumen molar, en pies cúbicos por libra-mol, de isobutano a 190°F para:

(a) Vapor a 150 psia
(b) Líquido a 3 000 psia
Compare sus resultados con los de la Fig. 4.1

4.8 Utilícese la ecuación de estado R-K para predecir los volúmenes molares del líquido, en centímetros cúbicos por gramo-mol a 25°C y 1 atm de n-pentano, n-decano y *n*-pentadecano. Compare sus valores con los del Apéndice I y observe las tendencias de las discrepancias.

4.9 Utilícese la ecuación de estado R-K para predecir la densidad, en kilogramos por metro cúbico, de etilbenceno en el punto crítico. Compare su resultado con el basado en el valor de Z_c que se da en el Apéndice I.

4.10 Utilícese la ecuación de estado R-K para predecir el volumen molar del líquido de una mezcla equimolar de etano y n-decano a 100°F y 1 000 psia. Compare su resultado con el valor experimental de 2,13 $ft^3/lbmol$ [*J. Chem. Eng. Data. 7, 486* (1962)].

4.11 Estímese el volumen molar del vapor para una mezcla de 27,33 moles % de nitrógeno en etano a 400°F y 2 000 psia con la ecuación de estado R-K. Compare su resultado con el valor experimental de 4,33 ft^3/lb [*Ind. Eng. Chem., 44, 198* (1952)].

4.12 Repítase el Ejemplo 4.2 para una mezcla de 0,4507 de fracción en peso de propano a 400°F y 300 psia. El valor experimental es de 0,4582 $ft^3/lbmol$.

4.13 Utilizando la ecuación de presión de vapor de Antoine, estímese el factor acéntrico para el isobutano a partir de la Ec. (4-68) y compárese con el valor tabulado en el Apéndice I.

4.14 Dedúzcanse las Ecs. (4-66) y (4-67) a partir de (4-38) y (4-51).

4.15 Estímese ϕ_{iV} para propano en la mezcla de vapor del Ejemplo 4.2 utilizando la ecuación de estado R-K.

4.16 Demostrar que la ecuación R-K predice

$$Z_c = \frac{1}{3}$$

4.17 Deducir una expresión analítica para

$$\frac{\partial \phi_{iV}}{\partial T}$$

utilizando la ecuación de Redlich-Kwong.

4.18 Desarrollar ecuaciones para calcular los coeficientes de actividad de la fase líquida y de la fase de vapor a partir de la ecuación de estado de Redlich-Kwong. Aplique sus ecuaciones al sistema propano-benceno a 280° F y 400 psia cuando las fracciones molares de propano medidas experimentalmente son $x = 0{,}1322$ e $y = 0.6462$ [*Ind. Eng. Chem.*, 42. 508 (1950)]. ¿Existirán dificultades para aplicar sus ecuaciones?

4.19 Las medidas experimentales de Vaughan y Collins [*Ind. Eng. Chem.*, *34, 885* (1942)] para el sistema propano-isopentano a 167' F y 147 psia muestran que una mezcla líquida con una fracción molar de propano de 0.2900 está en equilibrio con un vapor de fracción molar de propano de 0.6650. Utilícese la ecuación R-K para predecir:

(a) Los volúmenes molares del líquido y del vapor en metros cúbicos por kilogramo.
(b) Las entalpías del liquido y del vapor en kilojulios por kilogramo.
(c) Los coeficientes de fugacidad para cada componente de las mezclas de líquido y de vapor.
(c) Los valores de K para cada componente. Compárelos con los valores experimentales.

4.20 Para el n-hexano a 280°F. utilícese la ecuación de estado R-K para predecir:

(a) La presión de vapor
(h) El calor latente de vaporización
Los valores experimentales son X4,93 psia y 116.83 Btu/lb, respectivamente [*J. Chem. Eng. Data, 9. 223* (1964)].

4.21 Para el *trans*-2-buteno a 130° F, utilícese la ecuación de estado R-K para predecir:

(a) La presión de vapor
(b) Los volúmenes específicos del líquido y el vapor saturados
(c) El calor latente de vaporización
Los valores experimentales son 7X.52 psia, 0.02X52 ft^3/lb y 149.17 Btu/lb, respectivamente [*J. Chem. Eng. Bata. 9.* 536 (1964)].

4.22 Para cl vapor de metano a -100° F, predecir:

(a) El calor específico a presión cero
(b) El calor específico a 800 psia utilizando la ecuación de estado R-K. El valor experimental es 3,445 Btu/lb° F [*Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. N° 42. 59, 52* (1963)].

4.23 Utilizando la ecuación de estado R-K, estímese la entalpía del dióxido de carbono relativa a la del gas ideal para las siguientes condiciones:

(a) Como vapor a $T_r = 2{,}73$X y $P_r = 3{,}740$
(b) Como líquido a $T_r = 0{,}95$X y $P_r = 1{,}122$
Los valores experimentales son -3.4 y -114,4 Btu/lb, respectivamente [*AIChE J., 11,* 334 (1965)].

4.24 Para el propileno a 100°F. utilícese la ecuación de estado R-K para estimar la fugacidad y el coeficiente de fugacidad del componente puro a:

(a) 500 psia
(b) 100 psia
Los valores de los coeficientes de fugacidad calculados a partir de la modificación de

Starling de la ecuación de estado B-W-R son 0,3894 y 0,9101, respectivamente (K. E. Starling, *Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum Systems,* Gulf Publishing Co., Houston, Texas, 1973).

4.25 Repítase el Problema 4.24 (a) utilizando la Ec. (4-71) juntamente con la ecuación de la presión de vapor de Antoine.

4.26 Utilizando la ecuación de la presión de vapor de Antoine, calcúlense las volatilidades relativas a partir de la Ec. (4-76) para el sistema isopentano/n-pentano y compárense los valores, sobre una gráfica, con los siguientes valores experimentales ajustados [*J. Chem. Eng. Data, 8, 504* (1963)].

Temperatura, °F	α_{iC_5,nC_5}
125	1.26
150	1.23
175	1.21
200	1.18
225	1.16
250	1.14

4.27 Utilizando la Ec. (4-76) con la ecuación de la presión de vapor de Antoine, calcúlese la volatilidad relativa del sistema p-xileno-m-xileno a una temperatura de 138,72°C. Un valor publicado *es* 1,0206 [*J. Chem. Eng. Japan, 4, 305* (1971)].

4.28 Suponiendo soluciones ideales, como en la Sección 4.6, y utilizando los resultados del Ejemplo 4.7, para una solución líquida equimolar de estireno y etilbenceno que está en equilibrio con su vapor a 80°C, predígase:

(a) La presión total, kilopascales
(b) La densidad del vapor, kilogramos por metro cúbico
(c) La densidad del líquido, kilogramos por metro cúbico
(d) La entalpía del vapor, kilojulios por kilogramo
(e) La entalpía del líquido, kilojulios por kilogramo

4.29 Utilícese (4-35), la ecuación de estado de van der Waals, para deducir ecuaciones similares a (4-91), (4-92), (4-98) y (4-101). Basándose en sus resultados, calcule los valores de K y la volatilidad relativa ideales para propileno/1-buteno a 100°F y 125 psia. Compare su respuesta con la del Ejemplo 4.8.

4.30 Utilice los resultados del Problema 4.29 para calcular la entalpía de la fase líquida para las condiciones del Ejemplo 4.9 y compare su respuesta con la de dicho ejemplo.

4.31 A 190°F y 600 psia una mezcla de vapor de metano y n-butano de fracción molar de metano 0,6037 está en equilibrio con una mezcla líquida de fracción molar de metano 0,1304. Utilizando las constantes de propiedades físicas y los coeficientes de correlación del Apéndice I,

(a) Calcúlense los volúmenes específicos, en metros cúbicos por kilogramo, para las mezclas de líquido y de vapor utilizando la ecuación R-K.
(b) Estímense las entalpías de las fases de líquido y de vapor utilizando la ecuación R-K.

(c) Calcúlense los valores de los factores acéntricos utilizando (4-68) y compárense con los valores del Apéndice I.

(d) A 190°F, calcúlese la presión de vapor del metano y del butano utilizando (4-66) y (4-67) comparando con los valores calculados a partir de (4-69), la ecuación de Antoine.

(e) Calcular los coeficientes de fugacidad de la mezcla ϕ_{iV} y ϕ_{iL}, así como los valores de K para la ecuación R-K a partir de (4-72), (4-73) y (4-27), comparando con los valores experimentales.

(f) Calcúlese el valor de K ideal para n-butano a partir de (4-75) y compárelo con el valor experimental. ¿Por qué no se puede calcular el valor de K ideal para el metano?

(g) Calcúlese el valor de K ideal para n-butano a partir de (4-92) y compárese con el dato experimental.

4.32 Utilícense las ecuaciones de la Sección 4.7 para soluciones ideales. a bajas y moderadas presiones, para predecir los apartados que se indican a 0°F y 159 psia para el sistema etano-propano con $x_{C_2} = 0{,}746$ e $y_{C_2} = 0{,}897$ [*J. Chem.* Eng. Data. 15, 10 (1970)]

(a) Los coeficientes de fugacidad del líquido puro
(b) Los coeficientes de fugacidad del vapor puro
(c) Los valores de K
(d) La densidad del vapor, kilogramos por metro cúbico
(e) La densidad del líquido, kilogramos por metro cúbico
(f) La entalpía del vapor, kilojulios por kilogramo
(g) La entalpía del líquido, kilojulios por kilogramo

4.33 Utilícense las ecuaciones de la Sección 4.7 para predecir los valores de K de los dos isómeros del butano y los cuatro isómeros del buteno a 220°F y 276,5 psia. Compárense estos valores con los siguientes resultados experimentales [*J. Chem. Eng. Data.* 7, 331 (1962)].

Componente	*Valor K*
Isobutano	1,067
Isobuteno	1,024
n-Butano	0,922
I-Buteno	1,024
trans-2-Buteno	0,952
cis-2-Buteno	0,876

4.34 ¿Cuáles son las ventajas y desventajas de la ecuación de estado de Peng-Robinson [*Ind. Eng. Chem., Fundam.,* 15, *59 (1976); AIChE J.. 23,* 137 *(1977); Hydrocarbon Processing.* 57 (4), 95 (1978)] en comparación con la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong?

4.35 ¿Cuáles son las ventajas e inconvenientes de la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin-Starling [K. E. Starling, ***Fluid Thermodynamic Proparties for Light Petroleum*** *Systems,* Gulf Publishing Co., Houston, Texas. ***1973;*** *Hydrocarbon Processing,* **51** (6), 107 (1972)] en comparación con la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong'?

5.36 Kcpítase el Problema 4.19 utilizando la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong.

4.37 Reamer, Sage y Lacey [*Ind. Eng. Chem.*, 43, 1436 (1951)] midieron las siguientes composiciones de las fases en equilibrio para el sistema metano/*n*-butano/*n*-decano a 280°F *y 3 000* psia,

Especie	x_i	y_i
Metano	0.5444	0.9140
n-Butano	0.0916	0.0512
n-Decano	0.3640	0.0348

Utilícese la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong con el fin de predecir para cada fase la densidad, los coeficientes de fugacidad de la mezcla y la entalpía. Predíganse también los valores de K y compárense con los valores experimentales obtenidos a partir de los datos anteriores.

5

PROPIEDADES DE EQUILIBRIO A PARTIR DE CORRELACIONES DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

> Pero, para moléculas con fuertes interacciones moleculares, con independencia de su forma y tamaño, existen grandes desviaciones de la mezcla al azar (en soluciones líquidas); tales moléculas distan mucho de ser "ciegas al color" debido a que la elección de sus alrededores está fuertemente influenciada por las diferencias de fuerzas intermoleculares. Una idea intuitiva para la descripción de esta influencia fue introducida por (Grant M.) Wilson con su concepto de composición local
>
> John M. Prausnitz, 1977

En el Capítulo 4 se han presentado métodos, basados en ecuaciones de estado, para predecir propiedades termodinámicas de mezclas en fase líquida y de vapor. De una forma alternativa, tal como se estudia en este capítulo, las predicciones de las propiedades de fases líquidas pueden basarse en correlaciones de los coeficientes de

actividad en fase líquida. La teoría de las soluciones regulares, que puede aplicarse a mezclas de componentes no polares utilizando solamente propiedades de los componentes puros, es el primer tipo de correlación que se presenta aquí. Esta presentación va seguida de una discusión de diferentes correlaciones que se pueden aplicar a mezclas que contienen componentes polares, siempre que se disponga de datos experimentales para determinar los parámetros de interacción binaria que intervienen en las correlaciones. De no ser así, pueden utilizarse para realizar las estimaciones los métodos de contribución de grupos, que han experimentado recientemente un importante desarrollo. Todas las correlaciones que se consideran pueden aplicarse para predecir el equilibrio entre fases líquido-vapor, y algunas de ellas, tal como se indica en la parte tina1 de este capítulo, pueden utilizarse para estimar el equilibrio líquido-líquido.

5.1 Soluciones regulares y correlación de Chao-Seader

Para las especies menos volátiles de una mezcla, la dependencia de los valores de K con respecto a la composición se debe principalmente al comportamiento no ideal de la solución líquida. Prausnitz, Edmister y Chao' demostraron que la relativamente simple teoría de *soluciones regulares* de Scatchard y Hildebrand[2] puede utilizarse para estimar las desviaciones del comportamiento ideal de las mezclas líquidas de hidrocarburos. Ellos expresaron los valores de K según la Ec. (4-29), $K_i = \gamma_{iL}\nu_{iL}^{\circ}/\phi_{iV}$. Chao y Seader[3] simplificaron y ampliaron la aplicación de esta ecuación a una correlación general de hidrocarburos y de algunos gases ligeros en la forma de un conjunto compacto de ecuaciones especialmente adecuadas para su utilización en calculadoras digitales.

Las correlaciones sencillas para los coeficientes de actividad en fase líquida γ_{iL}, basadas exclusivamente en las propiedades de las especies puras, no son generalmente exactas. Sin embargo, para mezclas de hidrocarburos, la teoría de soluciones regulares resulta conveniente y es ampliamente utilizada. La teoría está basada en la premisa de que la no idealidad es debida a diferencias de las fuerzas de van der Waals de atracción entre las especies presentes. Las soluciones regulares tienen un calor de mezcla endotérmico y todos los coeficientes de actividad son superiores a la unidad. Estas soluciones son regulares en el sentido de que las moléculas se dispersan al azar. Las desiguales fuerzas atractivas entre parejas de moléculas similares y diferentes tienden a provocar segregación de las mismas. Sin embargo, puede suponerse que esta segregación tiende a ser contrarrestada por la energía térmica dando lugar a que las concentraciones moleculares locales sean idénticas a las concentraciones globales de la solución. Por tanto, la entropía en exceso es cero de forma que la entropía de soluciones regulares es igual a la de soluciones ideales, en las que las moléculas están dispersas al azar. Por otra parte, una solución *atérmica* es aquella cuya entalpía en exceso es cero.

Para una solución real la energía libre molar g es la suma de las energías libres molares de la solución ideal y la energía libre molar en exceso g^E debida a los efectos de no idealidad. Para una solución líquida

$$g = \sum_{i=1}^{C} x_i g_i + RT \sum_{i=1}^{C} x_i \ln x_i + g^E$$

$$= \sum_{i=1}^{C} x_i (g_i + RT \ln x_i + \bar{g}_i^E) \tag{5-1}$$

donde la energía libre molar en exceso es la suma de las energías libres parciales molares en exceso. La energía libre parcial molar en exceso está relacionada, según la termodinámica clásica,[4] con el coeficiente de actividad de la fase líquida por

$$\frac{\bar{g}_i^E}{RT} = \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial(n_T g^E/RT)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} = \frac{g^E}{RT} - \sum_k x_k \left[\frac{\partial(g^E/RT)}{\partial x_k}\right]_{T,P,x_r} \tag{5-2}$$

donde $j \neq i$, $r \neq k$, $r \neq$ i y $k \neq i$.

La relación entre la energía libre molar en exceso y la entalpía y entropía molares en exceso es

$$g^E = H^E - Ts^E = \sum_{i=1}^{C} x_i (\bar{H}_i^E - T\bar{s}_i^E) \tag{5-3}$$

Para una solución líquida regular multicomponente, la energía libre molar en exceso es

$$g^E = \sum_{i=1}^{C} (x_i v_{iL}) \left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{C} \sum_{j=1}^{C} \Phi_i \Phi_j (\delta_i - \delta_j)^2\right] \tag{5-4}$$

donde Φ es la fracción en volumen, suponiendo volúmenes molares aditivos,

$$\Phi_j = \frac{x_j v_{jL}}{\sum_{i=1}^{C} x_i v_{iL}} = \frac{x_j v_{jL}}{v_L} \tag{5-5}$$

y δ es el parámetro de solubilidad.

$$\delta_j = \left[\frac{\lambda_j - RT}{v_{jL}}\right]^{1/2} \tag{5-6}$$

Aplicando (5-2) a (5-4) se obtiene una expresión para el coeficiente de actividad

$$\ln \gamma_{iL} = \frac{v_{iL}\left(\delta_i - \sum_{j=1}^{C} \Phi_j \delta_j\right)^2}{RT} \tag{5-7}$$

Puesto que $\ln \gamma_{iL}$ es inversamente proporcional a la temperatura absoluta, v_{jL} y δ_j se toman frecuentemente como constantes a alguna temperatura de referencia conveniente, tal como 25°C. Por tanto, en el cálculo de γ_{iL} mediante la teoría de soluciones regulares solamente intervienen las constantes v_L y δ de las especies puras. El último de estos parámetros se toma frecuentemente como una constante empírica obtenida por cálculo a partir de los datos experimentales. Chao y Seader[3] sugirieron que los parámetros de solubilidad de los isómeros serían iguales. Para especies con una temperatura crítica inferior a 25°C, v_L y δ son hipotéticos a 25°C. Sin embargo, pueden calcularse a partir de datos del equilibrio entre fases. En el Apéndice 1 se incluyen valores recomendados de los parámetros de solubilidad.

Cuando las diferencias de tamaños moleculares, reflejados por los volúmenes molares del líquido, son apreciables, puede añadirse a la contribución de la energía libre de una solución regular la siguiente corrección de tamaño de Flory-Huggins para soluciones atérmicas

$$g^E = RT \sum_{i=1}^{C} x_i \ln\left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) \tag{5-8}$$

Substituyendo (5-8) en (5-2) se obtiene

$$\ln \gamma_{iL} = \ln\left(\frac{v_{iL}}{v_L}\right) + 1 - \frac{v_{iL}}{v_L} \tag{5-9}$$

La expresión completa para el coeficiente de actividad de una especie en una solución regular, incluyendo la corrección de Flory-Huggins, es

$$\gamma_{iL} = \exp\left\{ \frac{v_{iL}\left[\delta_i - \sum_{j=1}^{C} \Phi_j \delta_j\right]^2}{RT} + \ln\left(\frac{v_{iL}}{v_L}\right) + 1 - \frac{v_{iL}}{v_L} \right\} \tag{5-10}$$

La corrección de Flory-Huggins no se ha incluido en el'tratamiento de Chao y Seader[3] pero sí en la correlación de Robinson y Chao.' La corrección reduce la magnitud del coeficiente y su uso es aconsejable.

Ejemplo 5.1 Yerazunis, Plowright y Smola[6] midieron los coeficientes de actividad en fase líquida para el sistema n-heptano-tolueno en todo el intervalo de concentración a 1 atm (10 1,3 kPa). Calcúlense los coeficientes de actividad utilizando la teoría de las soluciones regulares con y sin la corrección de Flory-Huggins. Compárense los valores calculados con los datos experimentales.

Solución. Las temperaturas y composiciones experimentales de la fase líquida para 7 de los 19 puntos, donde ***H*** representa el heptano y ***T*** el tolueno, son las siguientes

T, °C	x_H	x_T
98.41	1.0000	*0.0000*
98.70	0.9154	0.0846
99.58	0.7479	0.2521
101.47	0.5096	0.4904
104.52	0.2681	0.7319
107.57	0.1087	0.8913
110.60	*0.0000*	*0.0000*

A partir de (4-79) a 25°C, utilizando volúmenes del líquido constantes tomados del Apéndice I y siguiendo el procedimiento de cálculo del Ejemplo 4.8, $v_{HL} = 147{,}5\ \text{cm}^3/\text{gmol}$ y $v_{TL} = 106{,}8\ \text{cm}^3/\text{gmol}$. A partir de (5-S) las fracciones en volumen son

$$\Phi_H = \frac{0.2681(147.5)}{0.2681(147.5) + 0.7319(106.8)} = 0.3359$$

$$\Phi_T = 1 - \Phi_H = 1 \quad 0.3359 = 0.6641$$

Substituyendo estos valores, juntamente con los parámetros de solubilidad del apéndice 1, en (5-7) se obtiene

$$\gamma_H = \exp\left\{\frac{147.5[7.430 - 0.3359(7.430) - 0.6641(8.92)]^2}{1.987(377.67)}\right\} = 1.212$$

En la Fig. 5-1 se representan los valores de γ_H y γ_T calculados de esta forma para las siete condiciones de la fase líquida.

Aplicando la corrección de Flory-Huggins, Ec. (5-10), a los mismos datos se obtiene

$$\gamma_H = \exp\left[0.1923 + \ln\left(\frac{147.5}{117.73}\right) + 1 - \left(\frac{147.5}{117.73}\right)\right] = 1.179$$

Los valores de γ_H y γ_T calculados en esta forma se incluyen en la Fig. 5-1, donde se aprecia que las curvas calculadas teóricamente, en especial las basadas en la teoría de soluciones regulares con la corrección de Flory-Huggins, concuerdan razonablemente bien con los datos experimentales. Las desviaciones con respecto a los valores experimentales no son superiores a 12% para la teoría de soluciones regulares y a 6% cuando se incluye la corrección de Flory-Huggins. Desafortunadamente, no siempre se obtiene esta buena concordancia con soluciones de hidrocarburos no polares tal como encontraron, por ejemplo, Hermsen y Prausnitz,[7] que estudiaron el sistema ciclopentano-benceno.

c l

En la correlación de Chao-Seader (C-S), la ecuación de estado R-K, Ec. (4-72), se utiliza para calcular ϕ_{iV}, que es próximo a la unidad para bajas presiones. Al

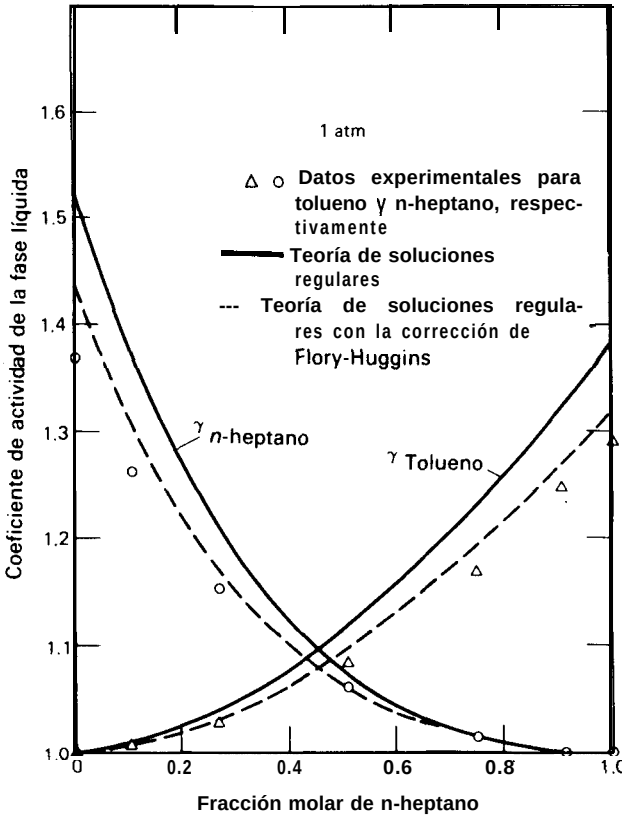


Figura 5.1 Coeficientes de actividad en fase líquida para el sistema n-heptano-tolueno a 1 atm.

aumentar la presión ϕ_{iV} permanece próximo a la unidad, para los componentes muy volátiles de la mezcla. Sin embargo, para componentes de baja volatilidad ϕ_{iV} será mucho menor que la unidad a medida que la presión se acerca a la presión de convergencia de la mezcla.

Chao y Seader desarrollaron una expresión empírica para ν_{iL}^{o} en función de T_r, P_r y ω utilizando la correlación generalizada de Pitzer et al[8]., que está basada en la ecuación de estado (4-33). Para condiciones hipotéticas del líquido ($P < P_i^s$ o $T > T_{c_i}$) la correlación fue ampliada calculando ν_{iL}^{o} a partir de los datos de equilibrio líquido-vapor. La ecuación C-S para ν_{iL}^{o} es

$$\log \nu_{iL}^{o} = \log \nu_{iL}^{(0)} + \omega_i \log \nu_{iL}^{(1)} \qquad (5\text{-}11)$$

donde

$$\log \nu_{iL}^{(0)} = A_0 + \frac{A_1}{T_{r_i}} + A_2 T_{r_i} + A_3 T_{r_i}^2 + A_4 T_{r_i}^3 + (A_5 + A_6 T_{r_i} + A_7 T_{r_i}^2) P_{r_i} + (A_8 + A_9 T_{r_i}) P_{r_i}^2 - \log Pr, \quad \text{U-12)}$$

Y

$$\log \nu_{iL}^{(1)} = A_{10} + A_{11} T_{r_i} + \frac{A_{12}}{T_{r_i}} + A_{13} T_{r_i}^3 + A_{14}(P_{r_i} - 0.6) \quad \textbf{(5-13)}$$

Las constantes para la Ec. (5-13) son:

A_{10} = -4.23893 A_{12} = -1.22060 A_{14} = -0.025
A_{11} = 8.65808 A_{13} = -3.15224

Grayson y Streed[9] propusieron los siguientes valores revisados para las constantes

	Fluido simple, $\omega = 0$	Metano	Hidrógeno
A_0	2.05135	1.36822	1.50709
A_1	-2.10899	-1.5483	2.74283
A_2	0	0	-0.02
A_3	-0.19396	0.07889	0.00011
A_4	0.02282	-0.01076	0
A_5	0.08852	0.10486	0.008585
A_6	0	-0.02529	0
A_7	-0.00872	0	0
A_8	-0.00353	0	0
A_9	0.00703	0	0

El uso de estas constantes revisadas en vez de las constantes originales de Chao y Seader permite la aplicación de la correlación C-S a temperaturas y presiones más elevadas y conduce a mejores predicciones para el hidrógeno.

Las ecuaciones empíricas para ν_{iL}^{0} son aplicables a temperaturas reducidas comprendidas entre 0,5 y 1,3. Cuando el vapor es una solución gaseosa ideal que sigue la ley de los gases ideales y la solución líquida es ideal, ν_{il}^{0} es el valor de K ideal.

Chao y Seader[3] contrastaron su correlación del valor K frente a 2 696 datos experimentales para parafinas, olefinas, hidrocarburos aromáticos, naftenos e hidrógeno, y encontraron una desviación media del 8,7%. Sugieren que para obtener mejores resultados debe aplicarse la correlación C-S a un intervalo restringido de condiciones. Lenoir y Koppany,[10] en un estudio amplio de la correlación C-S, añadieron otras restricciones. Las restricciones combinadas son las siguientes

(a) $T < 500°F\ (260°C)$.

(b) $P < 1\,000$ psia (6,89 MPa).

(c) Para hidrocarburos (excepto metano), $0,5 < T_{r_i} < 1,3$ y la presión crítica de la mezcla $< 0,8$.

(d) Para sistemas que contienen metano y/o hidrógeno, $T_r < 0,93$, y fracción molar de metano $< 0,3$. Fracción molar de otros gases disueltos $< 0,2$.

(e) En la predicción de los valores K de parafinas y olefinas, la fracción molar de aromáticos en la fase líquida habrá de ser $< 0,5$. Por el contrario, en la predicción de los valores K de aromáticos, la fracción de aromáticos en la fase líquida habrá de ser $> 0,5$.

Además, tal como muestran las Figs. 4.7 y 4.8, la correlación C-S puede resultar inutilizable a bajas temperaturas y generalmente no es aconsejable para temperaturas inferiores a aproximadamente 0°F.

Ejemplo 5.2 Estímese el valor *K* para el benceno'en una solución con propano a 400°F (477,59 K) y 410,3 psia (2,829 MPa) utilizando la correlación de Chao-Seader. Glanville et al." dan composiciones experimentales de fases en equilibrio y los correspondientes valores de *K*.

Solución. La Ec. (4-29) es la expresión C-S del valor *K*. El coeficiente de fugacidad del benceno en la mezcla de vapor, ϕ_{iV}, se calculó como 0,7055 en el Ejemplo 4.6 a partir de la ecuación R-K para la composición experimental del vapor correspondiente al Ejemplo 4.2.

El coeficiente de fugacidad del benceno liquido puro ν_{iL}^{o} depende de los valores de T_r, P_r y ω para el benceno. Utilizando las constantes críticas del Apéndice I se obtiene

$$T_r = \frac{552.67}{659.67} = 0.8489 \qquad P_r = \frac{410.3}{714.226} = 0.5745$$

A partir de (5-12), utilizando las constantes de Grayson-Streed se obtiene

$$\log \nu_{iL}^{(0)} = 2.05\,135 - \frac{2.10899}{0.8489} - 0.19396(0.8489)^2 + 0.02282(0.8489)^3 + [0.08852 - 0.00872(0.8489)^2]0.5745 + [-0.00353 + 0.00203(0.8489)](0.5745)^2 - \log(0.5745)$$

$$= -0.27\,1485$$

A partir de (5-13)

$$\log \nu_{iL}^{(1)} = -4.23893 + 8.65808(0.8489) - 1.22060/0.8489 - 3.15224(0.8489)^3 - 0.025(0.5745 - 0.6) = -0.254672$$

A partir de (5-l 1)

$$\log \nu_{iL}^{o} = -0.271485 + 0.2115696(-0.254672) = -0.325366$$

$$\nu_{iL}^{o} = 10^{-0.325366} = 0.4728$$

Para una fracción molar de benceno en la fase de vapor de 0,605 1, determinada a partir de la fracción en peso del Ejemplo 4.2, la correspondiente fracción molar de la fase líquida es 0,6051/0,679 = 0,891, calculada a partir de $y_i/K_i = x_i$, donde K_i es 0,679 interpolado de los datos de Glanville et al.[11] para benceno a 400°F (204,4°C) y 410,3 psia (2,829 MPa). Para este valor de x_i del benceno el coeficiente de actividad γ_{iL} es 1,008, calculado a partir de (5-10) en la forma que se ha hecho en el Ejemplo 5.1. En este caso, la corrección de Flory-Huggins es despreciable debido a que los volúmenes del propano y el benceno líquidos son casi idénticos. A partir de (4-29), K = (1,008)(0,4278)/0,7055 = 0,676, que es casi el mismo que el valor experimental interpolado de 0,679.
❑

A partir de la correlación C-S para el valor K pueden calcularse otras propiedades termodinámicas. La ecuación de estado R-K se utiliza para determinar la densidad de la mezcla de vapor a partir de (4-38), tal como se muestra en el Ejemplo 4.2, y la entalpía de la mezcla en fase de vapor a partir de (4-64).

La entalpía de mezclas líquidas se calcula a partir de las ecuaciones de ν°_{iL} y γ_{iL} con la correlación C-S utilizando procedimientos clásicos, tal como puede verse en Edmister, Persyn y Erbar.[12] La ecuación de partida es una combinación de (4-55) y (4-57) con (4-62),

$$H_L = \sum_{i=1}^{C} x_i \left[H^{\circ}_{iV} - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \nu^{\circ}_{iL}}{\partial T} \right)_P - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_{iL}}{\partial T} \right)_{P,x_i} \right] \quad (5\text{-}14)$$

La entalpía del gas ideal, H°_{iV}, se obtiene a partir de (4-60). Derivando el coeficiente de fugacidad del componente líquido puro con respecto a la temperatüra se obtiene la siguiente relación para los efectos combinados de la presión y el calor latente del cambio de fase de vapor a líquido,

$$RT^2 \left(\frac{\partial \ln \nu^{\circ}_{iL}}{\partial T} \right)_P = (H^{\circ}_{iV} - H_{iL}) = \frac{2.30258RT^2}{T_{ci}} \left[-\frac{A_1}{T^2_{r_i}} + A_2 + T_{r_i}(2A_3 + 3A_4T_{r_i}) + P_{r_i}(A_6 + 2A_7T_{r_i}) + A_9P^2_{r_i} + \omega_i \left(A_{11} - \frac{A_{12}}{T^2_{r_i}} + 3A_{13}T^2_{r_i} \right) \right] \quad (S\text{-}15)$$

donde las constantes A_i son las de las ecuaciones (5-12) y (5-13). La derivada del coeficiente de actividad en la fase líquida conduce a la entalpía en exceso de la especie @(calor de mezcla). Para soluciones regulares, $\bar{H}^E_i > 0$ (endotérmica)

$$RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_{iL}}{\partial T} \right)_{P,x_i} = (H_{iL} - \bar{H}_{iL}) = -\bar{H}^E_i = -v_{iL} \left(\delta_i - \sum_{j=1}^{C} \Phi_j \delta_j \right)^2 \quad (5\text{-}16)$$

Ejemplo 5.3 Resuélvase el Ejemplo 4.4 utilizando la ecuación de entalpía del líquido de Edmister, Persyn y Erbar,[22] que está basada en la correlación de Chao-Seader.

Solución. La mezcla líquida contiene 25,2 moles % de propano en benceno a 400°F (477,59° K) y 750 psia (5,171 MPa). Representando el propano por P y el benceno por B y aplicando (5-15) al propano con $\omega_P = 0{,}1538$, se obtiene

$$T_{rp} = \frac{859.67}{665.948} = 1.291 \qquad \text{y} \qquad P_{rp} = \frac{750}{617.379} = 1.215$$

$$H^{\circ}_{PV} - H_{PL} = \frac{2.30258(1.987)(859.67)^2}{665.948}\left\{-\frac{(-2.10899)}{(1.291)^2} + 1.291[2(-0.19396) + 3(0.02282)(1.291)]\right.$$
$$+ 1.215[2(-0.00872)(1.291)] + 0.00203(1.215)^2$$
$$\left. + 0.1538\left[8.65808 - \frac{(-1.22060)}{(1.291)^2} + 3(-3.15224)(1.291)^2\right]\right\}$$
$$= -637.35 \text{ Btu/lbmol } (-1.481 \text{ MJ/k.mol})$$

Efectuando un cálculo similar,

$$H^{\circ}_{BV} - H_{BL} = 11290.8 \text{ Btu/lbmol } (26.2 \text{ MJ/kmol})$$

La entalpía en exceso para cada especie se obtiene a partir de (5-16). Para el propano la fracción en volumen de la fase líquida se calcula a partir de (5-7) como en el Ejemplo 5.1

$$\Phi_P = 0.252(84)/[0.252(84) + 0.748(89.4)] = 0.240$$

Para el benceno

$$\Phi_B = 1 - \Phi_P = 1 - 0.240 = 0.760$$

Por tanto, para el propano, utilizando los parámetros de solubilidad del Apéndice 1

$$\bar{H}^E_P = 84[6.4 - 0.240(6.4) - 0.760(9.158]^2(1.8)$$
$$= 664.30 \text{ Btu/lbmol } (1.544 \text{ MJ/kmol})$$

Análogamente, $\bar{H}^E_B =$ 70,50 Btu/lbmol (163,9 kJ/kmol).

La entalpía de la mezcla líquida relativa al vapor ideal a 400°F y 0 psia se obtiene a partir de la ecuación siguiente, que es equivalente a (5-14)

$$H_L - H^{\circ}_V = \sum_{i=1}^{C} x_i[(H_{iL} - H^{\circ}_{iV}) + \bar{H}^E_i] = 0.252(637.35 + 664.3) \qquad (5\text{-}17)$$
$$+ 0.748(-11290.8 + 70.50) = -8\,065 \text{ Btu/lbmol de mezcla } (-18.74 \text{ MJ/kmol})$$

El peso molecular de la mezcla, según el ejemplo 4.4, es 69,54. Por tanto, la diferencia de entalpía específica es

$$\frac{H_L - H^{\circ}_V}{M} = \frac{-8065}{69.54} = -115.98 \text{ Btu/lb } (-269.5 \text{ kJ/kg})$$

que se desvía en un 8,9% o sea aproximadamente ll Btu/lb (25,6 kJ/kg) del valor medido que es -127,38 Btu/lb (-296 kJ/kg) según Yarborough y Edmister.[13] La contribución calculada de la entalpía en exceso es solamente 3,17 Btu/lb (7,37 kJ/kg).

□

Una ecuación para el volumen molar de la fase líquida que es consistente con la correlación C-S se deduce sumando los volúmenes molares de las especies y efectuando la correlación del volumen en exceso (es decir, el volumen de la mezcla) a partir de (4-58). Por tanto,

$$v_L = \sum_{i=1}^{C} x_i(v_{iL} + \bar{v}_{iL}^E) = \sum_{i=1}^{C} x_i\left[v_{iL} + RT\left(\frac{\partial \ln \gamma_{iL}}{\partial P}\right)_{T,x_i}\right] \qquad (5\text{–}18)$$

Para soluciones regulares γ_{iL} puede considerarse independiente de la presión. Por tanto, según (5-18), $\bar{v}_{iL}^E = 0$. Se puede obtener una ecuación para el volumen molar de la especie pura combinando (4-56) con (5-11), (5-12) y (5-13) para dar

$$v_{iL} = \frac{2.30258RT}{P_{c_i}}[A_5 + A_6T_{r_i} + A_7T_{r_i}^2 + 2P_{r_i}(A_8 + A_9T_{r_i}) + \omega_i A_{14}] \qquad (5\text{-}19)$$

Ejemplo 5.4 Calcúlese el volumen específico de una mezcla líquida que contiene 26,92% en peso de propano (P) en benceno (B) a 400°F (477,59° K) y 1 000 psia (6,895 MPa) utilizando la correlación C-S. Compárese el resultado con el valor medido por Glanville et al."

Solución. Según el Ejemplo 4.2, la mezcla contiene 39,49 moles % de propano y 60,5 1 moles % de benceno, con un peso molecular medio de 64,58 lb/lbmol. Aplicando (5-19) al propano con $\omega_P = 0{,}1538$,

$$T_{r_P} = \frac{665.948}{859.67} = 1.291 \qquad P_{r_P} = \frac{1000}{617.379} = 1.620$$

$$v_{PL} = \frac{2.30258(10.731)(859.67)}{617.379}\{0.08852 - 0.00872(1.291)^2 + 2(1.620)[-0.00353 + 0.00203(1.291)] + 0.1538(-0.025)\}$$

$$= 2.312 \text{ ft}^3/\text{lbmol}\ (0.1443\ \text{m}^3/\text{kmol})$$

Análogamente, $v_{BL} = 2{,}138$ ft^3/lbmol (0,1335 m^3/kmol). A partir de (5-18) con $\bar{v}_{iL}^E = 0$, el volumen molar de la mezcla es

$$\frac{v_L}{M} = \frac{2.207}{64.68} = 0.03412 \text{ ft}^3/\text{lb}\ (0.002130\ \text{m}^3/\text{kg})$$

que es 1,1% superior al valor medido de 0,03375 ft^3/lb (0,002107 m^3/kg). ❑

La correlación de Chao-Seader se utiliza ampliamente en las industrias del petróleo y el gas natural. Waterman y Frazier[14] describen su utilización en el diseño de una gran variedad de separaciones de hidrocarburos ligeros por destilación. Con correlaciones más sofisticadas que la correlación C-S se pueden obtener resultados más exactos en ciertos intervalos de condiciones. Sin embargo, Lo[15] demostró que los requerimientos de cálculo pueden resultar excesivos y que la extrapolación es más incierta cuanto mayor es la complicación de la ecuación utilizada.

5.2 Mezclas no ideales que contienen especies polares

En los líquidos que contienen especies polares diferentes, especialmente cuando se forman o se rompen enlaces de hidrógeno, casi nunca es válida la suposición de solución líquida ideal. Ewell, Harrison y Berg[16] propusieron una clasificación muy útil de las moléculas basada en el potencial de asociación o de solvatación debidas a la formación de enlaces de hidrógeno. Si una molécula contiene un átomo de hidrógeno unido a un átomo dado (0, N, F y, en ciertos casos, C), el átomo activo de hidrógeno puede formar un enlace con otra molécula que contenga un átomo dador. La clasificación de la Tabla 5.1 permite una estimación cualitativa de las desviaciones de la ley de Raoult para parejas binarias cuando se usa conjuntamente con la Tabla 5.2. Desviaciones positivas corresponden a valores de $\gamma_{iL} > 1$. La no idealidad presenta diversas variaciones de γ_{iL} con la composición, tal como muestra la Fig. 5.2 para diferentes sistemas binarios, donde los números romanos se refieren a los grupos de clasificación de las Tablas 5.1 y 5.2. Comenzando por la Fig.

Tabla 5.1 Clasificación de las moléculas según su potencial de formación de enlaces de hidrógeno

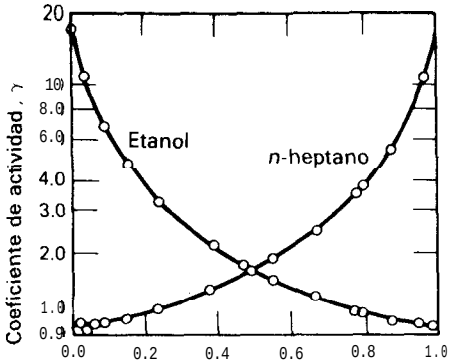
Clase	Descripción	Ejemplos
I	Moléculas capaces de formar redes tridimensionales con enlaces de hidrógeno fuertes	Agua, glicoles, glicerina, aminoalcoholes hidroxilaminas, hidroxiácidos, polifenoles y amidas
II	Otras moléculas que contienen tanto átomos de hidrógeno activos como otros átomos donadores (0, N y F)	Alcoholes, ácidos, fenoles, aminas primarias y secundarias, oximas, compuestos nitro y nitrilos con átomos de hidrógeno en α, amoniaco, hidrazina, fluoruro de hidrógeno y cianuro de hidrógeno
III	Moléculas que contienen átomos donadores pero no hidrógenos activos	Éteres, cetonas, aldehídos, ésteres, aminas terciarias (incluyendo las de tipo piridina), compuestos nitro y nitrilos sin átomos de hidrógeno en α
IV	Moléculas que contienen átomos de hidrógeno activos pero no átomos donadores con dos o tres átomos de cloro sobre el mismo átomo de carbono y uno o más átomos de cloro sobre átomos de cloro adyacentes	$CHCl_3$, CH_2Cl_2, CH_3CHCl_2, CH_2ClCH_2Cl, $CH_2ClCHClCH_2Cl$ y $CH_2ClCHCl_2$
V	Todas las demás moléculas que no tienen átomos de hidrógeno activos ni átomos donadores	Hidrocarburos, sulfuro de carbono, sulfuros, mercaptanos y derivados halogenados no incluidos en la Clase IV

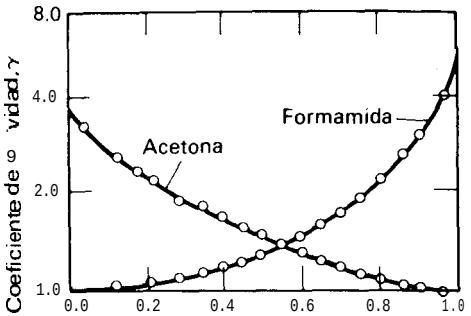
5.2*a*, y siguiendo por orden con las demás, se presentan las siguientes explicaciones de las no idealidades. El heptano normal (V) rompe los enlaces de hidrógeno del etanol (II) dando lugar a fuertes desviaciones positivas. En la Fig. ***5.26*** se observan desviaciones análogas pero menos positivas cuando se adiciona acetona (III) a formamida (1). En el caso del cloroformo (IV) y metano1 (II) de la Fig. 5.2*c* se forman y se rompen enlaces de hidrógeno, dando lugar a una no usual curva de desviación positiva que pasa por un máximo. En la Fig. 5.2*d*, el cloroformo (IV) posee hidrógenos activos que pueden formar enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno de la acetona (III), dando lugar a desviaciones negativas. Para el agua (I) y *n*-butanol (II) en la Fig. 5.2*e* se rompen enlaces de hidrógeno de ambas moléculas. La no idealidad es suficientemente fuerte para provocar separación de las fases en una amplia región de composición. En la Fig. 5.3 se muestra la tendencia a una fuerte no idealidad en los sistemas agua-alcohol, comenzando por el metanol.[17] En la Fig. 5.2 no aparecen las curvas para el sistema metanol(II)-etanol(II) que forman una solución casi ideal.

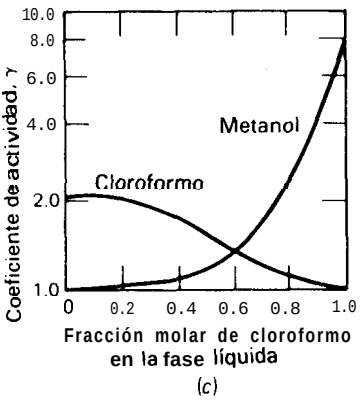
Los efectos de la solución no ideal pueden incorporarse en las formulaciones del valor ***K*** de dos formas diferentes. En el Capitulo 4 se describe el uso de ϕ_i, el coeficiente de fugacidad, juntamente con la ecuación de estado y adecuadas reglas de mezcla. Este es el método más frecuentemente utilizado para tratar no idealida-

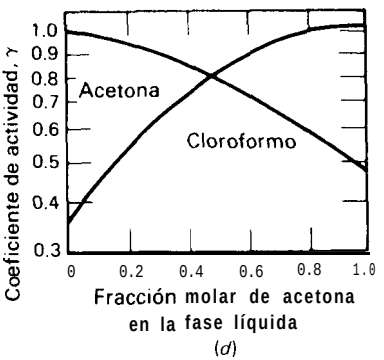
Tabla 5.2 Interacciones moleculares que causan desviaciones de la ley de Raoult

Tipo de desviación	Clases	Efecto sobre el enlace de hidrógeno
Siempre negativa	III t IV	Solamente se forman enlaces-H
Cuasi-ideal; siempre positiva o ideal	111 t III III t v IV + IV IV + v v t v	No intervienen enlaces-H
Generalmente positiva, pero algunas veces negativa	I + I I t II I t III II t II II t 111	Se forman y rompen enlaces-H
Siempre positiva	I t IV (frecuentemente con solubilidad limitada) II t IV	Se forman y rompen enlaces-H, pero la disociación de las Clases I ó II es el efecto más importante
Siempre positiva	I + V II t v	Solamente se rompen enlaces-H









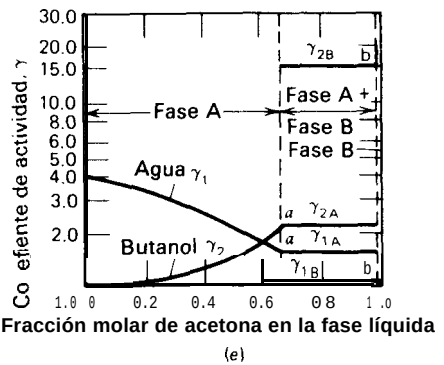


Figura 5.2 Variaciones típicas de coeficientes de actividad con la composición de sistemas líquidos binarios. (*a*) Etanol (II)-*n*-heptano (V). (b) Acetona (III)-Formamida (I). (c) Cloroformo (IV)-metano1 (II). (*d*) Acetona (III)-cloroformo (IV). (e) Agua (I)-*n*-butanol.

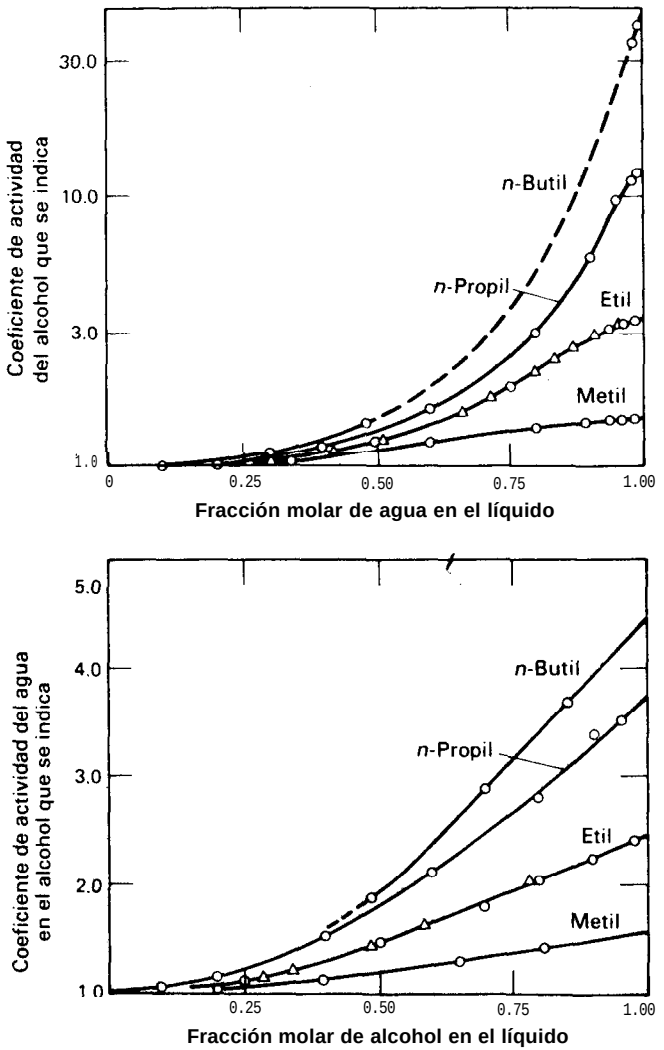


Figura 5.3 Coeficientes de actividad de mezclas de agua y alcoholes normales a 25°C. (a) Alcoholes en agua. (b) Agua en alcoholes.

des en fase de vapor. Sin embargo, ϕ_{iV} refleja los efectos combinados de un gas no ideal y una solución gaseosa no ideal. A bajas presiones ambos efectos son despreciables. A presiones moderadas una solución de vapor puede ser todavía ideal aún cuando la mezcla gaseosa no siga la ley de los gases ideales. Sin embargo, en la fase líquida las no idealidades pueden ser muy importantes aún a bajas presiones.

En la Sección 4.5 se ha utilizado ϕ_{iL} para expresar las no idealidades en fase líquida de especies no polares. Cuando están presentes especies polares pueden modificarse las reglas de mezcla para incluir parámetros de interacción binaria como en (4-l 13). La otra técnica para tratar no idealidades de soluciones consiste en retener ϕ_{iv} pero substituir ϕ_{iL} por el producto de γ_{iL} y ν°_{iL}, donde el primero tiene en cuenta las desviaciones de las soluciones ideales. La Ec. (4-27) se transforma entonces en

$$K_i = \frac{\gamma_{iL}\nu^{o}_{iL}}{\phi_{iV}} \tag{5-20}$$

que se ha deducido anteriormente como Ec. (4-29). Para bajas presiones, a partir de la Tabla 4.1, $\nu^{\circ}_{iL} = P_i^s/P$ y $\phi_{iv} = 1{,}0$, de forma que la Ec. (5-20) se transforma en una modificación de la ley de Raoult para el valor K que difiere de (4-75) solamente en el término γ_{iL}

$$K_i = \frac{\gamma_{iL} P^s_i}{P} \tag{5-21}$$

Análogamente, (4-77) se transforma en

$$P = \sum_{i=1}^{N} x_i \gamma_{iL} P^s_i \tag{5-22}$$

Para presiones moderadas puede ser válida la suposición de una solución de vapor ideal. En este caso, la Ec. (4-86) se transforma en

$$K_i = \gamma_{iL}\left(\frac{P^s_i}{P}\right)\left(\frac{\nu^{o}_{iV_s}}{\nu^{o}_{iV}}\right)\exp\left[\frac{v_{iL}(P - P^s_i)}{RT}\right] \tag{5-23}$$

Para el caso general se aplica directamente (5-20).

Existen muchas ecuaciones empíricas y semiempíricas para la estimación de coeficientes de actividad de mezclas binarias conteniendo especies polares y/o no polares. Estas ecuaciones contienen parámetros de interacción binaria obtenidos a partir de datos experimentales. En la Tabla 5.3 se presentan algunas de las ecuaciones más frecuentes para la forma de parejas binarias. De ellas, la reciente ecuación universal cuasi-química (UNIQUAC) de Abrams y Prausnitz[18] es la más general; todas las demás ecuaciones de la Tabla 5.3 están incluidas en ella. Para una determinada correlación de coeficientes de actividad, la Ec. (4-57) puede utilizarse con el fin de determinar la entalpía en exceso. Sin embargo, si no se conoce la variación con la presión de los parámetros y de las propiedades utilizadas en las ecuaciones de los coeficientes de actividad, no se pueden determinar directamente a partir de (4-58) los volúmenes del líquido en exceso. Afortunadamente la contribución del volumen en exceso al volumen total de la mezcla es generalmente pequeño para soluciones de no electrolitos. Consideremos, por ejemplo, una solución de 50 moles

Tabla 5.3 Ecuaciones empíricas y semi teóricas para la correlación de coeficientes de actividad en fase líquida de parejas binarias

Nombre	Ecuación para la especie 1	Ecuación para la especie 2	Ecuación No.
Margules (una constante, simétrica)	$\log \gamma_1 = Ax_2^2$	$\log \gamma_2 = Ax_1^2$	(5-24)
Margules (dos constantes)	$\log \gamma_1 = x_2^2[A_{12} + 2x_1(\tilde{A}_{21} - \tilde{A}_{12})]$	$\log \gamma_2 = x_1^2[\tilde{A}_{21} + 2x_2(\tilde{A}_{12} - \tilde{A}_{21})]$	(5-25)
van Laar (dos constantes)	$\ln \gamma_1 = \dfrac{A_{12}}{\left[1 + \dfrac{x_1 A_{12}}{x_2 A_{21}}\right]^2}$	$\ln \gamma_2 = \dfrac{A_{21}}{\left[1 + \dfrac{x_2 A_{21}}{x_1 A_{12}}\right]^2}$	(5-26)
Scatchard-Hamer (dos constantes)	$\log \gamma_1 = \Phi_2^2\left[A + 2\Phi_1\left(B\dfrac{v_1}{v_2} - A\right)\right]$	$\log \gamma_2 = \Phi_1^2\left[B + 2\Phi_2\left(A\dfrac{v_2}{v_1} - B\right)\right]$	(5-27)
Wilson (dos constantes)	$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2\left[\dfrac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \dfrac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right]$	$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1\left[\dfrac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \dfrac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right]$	(5-28)
NRTL (tres constantes)	$\ln \gamma_1 = x_2^2\left\{\tau_{21}\dfrac{\exp(-2\alpha_{12}\tau_{21})}{[x_1 + x_2\exp(-\alpha_{12}\tau_{21})]^2} + \tau_{12}\dfrac{\exp(-\alpha_{12}\tau_{12})}{[x_2 + x_1\exp(-\alpha_{12}\tau_{12})]^2}\right\}$	$\ln \gamma_2 = x_1^2\left\{\tau_{12}\dfrac{\exp(-2\alpha_{12}\tau_{12})}{[x_2 + x_1\exp(-\alpha_{12}\tau_{12})]^2} + \tau_{21}\dfrac{\exp(-\alpha_{12}\tau_{21})}{[x_1 + x_2\exp(-\alpha_{12}\tau_{21})]^2}\right\}$	(5-29)
UNIQUAC (dos constantes)	$\ln \gamma_1 = \ln\dfrac{\Psi_1}{x_1} + \dfrac{\bar{Z}}{2}q_1\ln\dfrac{\theta_1}{\Psi_1} + \Psi_2\left(\ell_1 - \dfrac{r_1}{r_2}\ell_2\right) - q_1\ln(\theta_1 + \theta_2 T_{21}) + \theta_2 q_1\left(\dfrac{T_{21}}{\theta_1 + \theta_2 T_{21}} - \dfrac{T_{12}}{\theta_2 + \theta_1 T_{21}}\right)$	$\ln \gamma_2 = \ln\dfrac{\Psi_2}{x_2} + \dfrac{Z}{2}q_2\ln\dfrac{\theta_2}{\Psi_2} + \Psi_1\left(\ell_2 - \dfrac{r_2}{r_1}\ell_1\right) - q_2\ln(\theta_2 + \theta_1 T_{12}) + \theta_1 q_2\left(\dfrac{T_{12}}{\theta_2 + \theta_1 T_{12}} - \dfrac{T_{21}}{\theta_1 + \theta_2 T_{21}}\right)$	(5-30)

% de etanol en n-heptano a 25°C. Como muestra la Fi g. 5.2*a*, se trata de una mezcla líquida altamente no ideal pero miscible. A partir de los datos de Van Ness, Soczek y Kochar,[19] el volumen en exceso es solamente 0,465 cm^3/mol en comparación con un volumen molar estimado para la solución ideal de 106,3 cm^3/mol.

5.3 Ecuación de van Laar

Debido a su flexibilidad, sencillez y capacidad para aj ustar bien muchos sistemas, la ecuación de van Laar[20] es ampliamente utilizada en la práctica. Puede deducirse a partir del desarrollo general de la energía de Wohl,[21] que considera fracciones efectivas de volumen e interacciones moleculares. En la Tabla 5.3 se presenta la versión de la ecuación de van Laar, en logaritmos naturales, dznominada ecuación de Carlson y Colburn.[22] Sin embargo, es más frecuente la forma de logaritmo decimal. Las ecuaciones de Margules y Scatchard-Hamer de la Tabla 5.3 también se pueden deducir a partir del desarrollo de Wohl mediante un conjunto de diferentes suposiciones.

Las constantes de interacción de van Laar A_{ij} y A_{ji} son, en teoría, solamente constantes para una particular pareja binaria a una temperatura dada. En la práctica, con frecuencia se calculan a partir de datos isobáricos que cubren un intervalo de temperatura. La teoría de van Laar indica que A_{ij} varía en esta forma con la temperatura

$$A_{ij} = \frac{A'_{ij}}{RT} \tag{5-31}$$

La teoría de soluciones regulares y la ecuación de: van Laar son equivalentes para una solución binaria si

$$A_{ij} = \frac{v_{iL}}{RT}(\delta_i - \delta_j)^2 \tag{5-32}$$

La ecuación de van Laar puede ajustar curvas composición-coeficiente de actividad tanto para desviaciones positivas como negativas de la ley de Raoult, pero no curvas que presentan máximos o mínimos como las de la Fig. 5.2*c*.

Para una mezcla multicomponente es frecuente des preciar las interacciones ternarias y superiores y suponer un sistema pseudobinario. La expresión que resulta para el coeficiente de actividad depende solamente de la composición y de las constantes binarias. La siguiente forma, dada por Null,[23] es la preferida

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{C} (x_j A_{ij})}{1 - x_i} \left[1 - \frac{x_i \sum_{j=1}^{C} (x_j A_{ij})}{x_i \sum_{j=1}^{C} (x_j A_{ij}) + (1 - x_i) \sum_{j}^{C} (x_j A_{ji})} \right]^2 \tag{5-33}$$

Esta ecuación está restringida para condiciones en las que todas las parejas A_{ij} y A_{ji} son del mismo signo. Si no y/o si algunos valores de A_{ij} son grandes pero todavía existe miscibilidad completa, deberá emplearse una forma más compleja[23] de la Ec. (5-33). Sin embargo, en la mayoría de los casos (5-33) es suficiente. En ella $A_{ii} = A_{jj} = 0$. Para una mezcla multicomponente de N especies existen $N(N-1)/2$ parejas binarias. Por ejemplo, cuando $N = 5$, pueden formarse 10 parejas binarias.

Hála et al.[24] y Holmes y Van Winkle[25] presentan amplias tabulaciones de constantes binarias de van Laar. Cuando $A_{ij} < 0{,}01$, γ_{iL} es del orden de $1{,}00 \pm 0{,}01$ y es razonable admitir que la solución es ideal. Cuando no se dispone de las constantes binarias de van Laar se recomienda el siguiente procedimiento:

1. Para isómeros y parejas de substancias homólogas que tienen puntos de ebullición próximos se admite que forman soluciones ideales, $A_{ij} = A_{ji} = 0$, de acuerdo con la Tabla 5.2.
2. Para parejas de hidrocarburos no polares, que siguen la teoría de soluciones regulares, se puede utilizar (5-32) para estimar A_{ij} y A_{ji}.
3. Para parejas que contienen especies polares u otras que no siguen la teoría de soluciones regulares las constantes de van Laar pueden determinarse a partir de los coeficientes de actividad calculados de datos experimentales.
4. Cuando existen datos para parejas íntimamente relacionadas, se puede recurrir a interpolación 0 extrapolación. Por ejemplo, si no se conociesen las constantes para la pareja etanol-agua en la Fig. 5.3*a*, podrían interpolarse a partir de las otras tres parejas alcohol-agua.
5. Si no se dispone de datos adecuados, se puede emplear un procedimiento de estimación de coeficientes de actividad binarios a dilución infinita sugerido por Null.[23]

Cuando los datos son isotérmicos, o isobáricos en un estrecho intervalo de temperatura, la determinación de las constantes de van Laar se realiza de forma directa. El procedimiento más exacto consiste en aplicar una regresión no lineal[26,27] con el fin de obtener el mejor ajuste de los datos para todo el intervalo de composición mediante la minimación de una función objetivo. Puede utilizarse un procedimiento manual menos exacto, pero muy rápido, cuando los datos experimentales se pueden extrapolar para las condiciones de dilución infinita. Existen modernas técnicas experimentales para medir con rapidez y exactitud los coeficientes de actividad a dilución infinita. Aplicando (5-26) a las condiciones $x_i = 0$ y $x_j = 0$, resulta

$$A_{ij} = \ln \gamma_i^{\infty} \qquad x_i = 0$$

Y

$$A_{ji} = \ln \gamma_j^{\infty} \qquad x_j = 0 \tag{5-34}$$

Para las aplicaciones prácticas es importante que la ecuación de van Laar predice correctamente la formación de azeótropos. Si se conocen los coeficientes de actividad o se pueden calcular para la condición azeotrópica, (según 5-21, $\gamma_{iL} = P/P_i^s$ puesto que $K_i = 1{,}0$), estos coeficientes se pueden utilizar para determinar directamente las constantes de van Laar a partir de las siguientes ecuaciones obtenidas al resolver las Ecs. (5-26)

$$A_{12} = \ln \gamma_1 \left[1 + \frac{x_2 \ln \gamma_2}{x_1 \ln \gamma_1} \right]^2 \qquad (5\text{-}35)$$

$$A_{21} = \ln \gamma_2 \left[1 + \frac{x_1 \ln \gamma_1}{x_2 \ln \gamma_2} \right]^2 \qquad (5\text{-}36)$$

Estas ecuaciones son aplicables de una forma general a datos de coeficientes de actividad obtenidos para una sola composición cualquiera.

La entalpía en exceso debida a la no idealidad de la fase líquida se puede determinar aplicando (4-57) a (5-26) y admitiendo la variación con la temperatura correspondiente a la Ec. (5-31). El resultado es la relación aproximada

$$H^E = \sum_{i=1}^{C} x_i \bar{H}_i^E = RT \sum_{i=1}^{C} (x_i \ln \gamma_i) \qquad (5\text{-}37)$$

donde el término $\ln \gamma_{iL}$ se estima a partir de (5-26).

Ejemplo 5.5 La volatilidad relativa del n-heptano con respecto al tolueno a la presión atmosférica, calculada a partir de los datos experimentales de Yerazunis et al.,[6] se muestra en la Fig. 5.4 por medio de la curva $x_{fenol} = 0$. Cuando la fracción molar de tolueno es baja, la volatilidad relativa es muy baja (aproximadamente 1,10). Con el fin de aumentar la volatilidad relativa, se adiciona, de acuerdo con Dunn et al.,[28] el disolvente polar fenol, con lo que se puede efectuar una separación por destilación extractiva (Tabla 1.1). De acuerdo con las Tablas 5.1 y 5.2 se producirán desviaciones positivas con respecto a la ley de Raoult.

Utilícense los datos experimentales disponibles a dilución infinita, con las ecuaciones de van Laar, para estimar la volatilidad relativa del n-heptano con respecto al tolueno a la presión atmosférica para la mezcla en fase líquida consistente en 5 moles % de tolueno, 15 moles % de n-heptano y 80 moles % de fenol. Calcúlese también la entalpía en exceso para esta mezcla.

Solución. Los coeficientes de actividad en fase líquida para n-heptano y tolueno a dilución infinita en fenol fueron medidos por Tassios[29] utilizando cromatografía gas-líquido. En la Fig. 5.1 se muestran los coeficientes de actividad a dilución infinita para el sistema *n*-heptano-tolueno. Por otra parte, los coeficientes de actividad a dilución infinita para fenol en tolueno, fenol en n-heptano y tolueno en fenol fueron obtenidos por Drickamer, Brown y White.[30] Estos datos se resumen en la siguiente tabla para la presión de 1 atm.

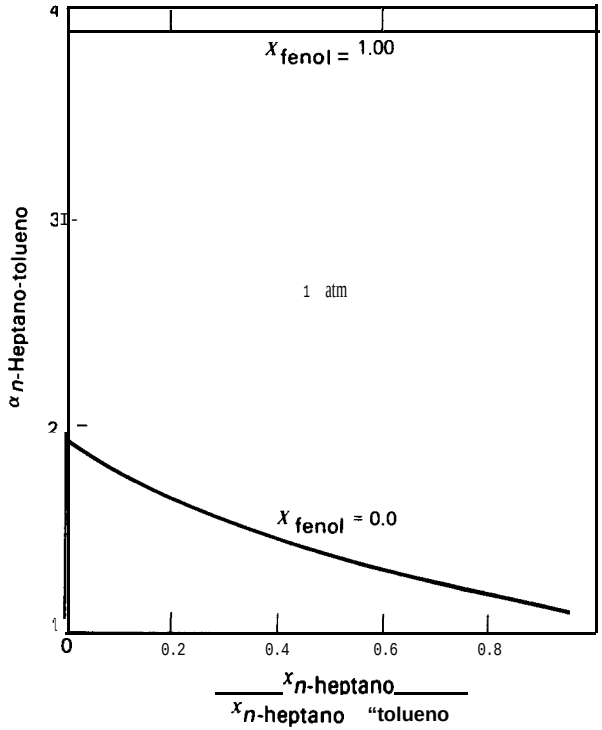


Figura 5.4 Efecto del fenol sobre la volatilidad relativa del n-heptano con respecto al tolueno.

kamer, Brown y White.[30] Estos datos se resumen en la siguiente tabla para la presión de 1 atm.

Soluto	Disolvente	γ^{∞}_{soluto}	T
n-Heptano	Fenol	12.5	70°C
Tolueno	Fenol	2.92	70°C
n-Heptano	Tolueno	1.372	110.6°C
Tolueno	n-Heptano	1.293	98.41°C
Fenol	Tolueno	2.6	231°F
Fenol	n-Heptano	15.8	210°F
Tolueno	Fenol	2.15	360°F

Combinando (5-31) con (5-34) se obtiene

$$A'_{ij} = RT \ln \gamma_i^{\infty}$$

Representemos el n-heptano por 1, el tolueno por 2 y el fenol por 3. A partir de los anteriores valores de γ_i^{∞}, se obtienen los siguientes valores de A_{ij}', donde, a modo de ejemplo

$$A_{12}' = 1.987(690.75) \ln 1.372 = 434 \text{ Btu/lbmol}$$

De igual forma

$$A_{21}' = 341 \text{ Btu/lbmol} \qquad A_{23}' = 1315 \text{ Btu/lbmol}$$
$$A_{13}' = 3100 \text{ Btu/lbmol} \qquad A_{32}' = 1311 \text{ Btu/lbmol}$$
$$A_{31}' = 3668 \text{ Btu/lbmol} \qquad A_{23}' = 1247 \text{ Btu/lbmol}$$

Los dos valores de A'_{23} difieren entre si 6%. En los cálculos que siguen se utilizará el valor de 1 315 Btu/lbmol tomado de las medidas de Yerazunis et al.[6]

Antes de calcular la volatilidad relativa para la mezcla específica es interesante estimar la volatilidad relativa del n-heptano con relación al tolueno a dilución infinita en fenol. Con frecuencia esta situación corresponde a la mayor volatilidad relativa obtenible para un disolvente dado a una determinada presión. Para fenol esencialmente puro, la temperatura es la correspondiente a la de ebullición (819°R, 455" K) a la presión especificada de 1 atm (101,3 kPa). A esta baja presión es aplicable la Ec. (5-21) para el valor de K. Combinando esta ecuación con (1-7), (5-3 1) y (5-34), se obtiene

$$\alpha_{12}^{\infty} = \frac{P_1^s \exp\left(\frac{A_{13}'}{RT}\right)}{P_2^s \exp\left(\frac{A_{23}'}{RT}\right)}$$

donde P_i^s se obtiene a partir de la relación de Antoine como en el Ejemplo 4.5. Por tanto,

$$\alpha_{12}^{\infty}(819°\text{R, 1 atm}) = \frac{102.16 \exp\left[\frac{3100}{1.987(819)}\right]}{79.06 \exp\left[\frac{1311}{1.987(819)}\right]} = 3.88$$

Este valor, que corresponde a la línea superior de la Fig. 5.4, es considerablemente más alto que la volatilidad relativa en ausencia de fenol.

Con el fin de calcular α_{12} para la mezcla de 80 moles % de fenol, es necesario suponer que se cumplirá (5-22). Siguiendo un procedimiento iterativo se encuentra que la temperatura correcta es 215°F (101,7°C). El procedimiento se presenta solamente para la iteración final a 215°F. Para esta temperatura se calculan las constantes de van Laar a partir de (5-3 1)

$$A_{12} = \frac{434}{1.987(674.67)} = 0.324$$

Análogamente

$$A_{21} = 0.254 \qquad A_{23} = 0.98\,1$$
$$A_{13} = 2.31 \qquad A_{32} = 0.978$$
$$A_{31} = 2.14$$

A partir de (5-33) aplicada para una mezcla ternaria,

$$\ln \gamma_1 = (x_2 + x_3)(x_2 A_{12} + x_3 A_{13}) \left[\frac{x_2 A_{21} + x_3 A_{31}}{x_1(x_2 A_{12} + x_3 A_{13}) + (x_2 + x_3)(x_2 A_{21} + x_3 A_{31})} \right]^2$$

Utilizando los anteriores valores de A_{ij}, con $x_1 = 0{,}15$, $x_2 = 0{,}05$ y $x_3 = 0{,}80$, se obtiene

$$\ln \gamma_1 = (0.05 + 0.80)[0.05(0.324) + 0.80(2.31)] \times \left\{ \frac{0.05(0.254) + 0.80(2.74)}{0.15[0.05(0.324) + 0.80(2.31)] + (0.05 + 0.80)[0.05(0.324 + 0.80(2.31)]} \right\}^2$$

El resultado es $\gamma_1 = 5.27$.

De igual forma, $\gamma_2 = 2{,}19$ y $\gamma_3 = 1{,}07$. Para comprobar la temperatura supuesta se calcula la presión total con (5-22) utilizando presiones de vapor calculadas a partir de (4-69)

$$P = 0.15(16.15)(5.27) + 0.05(11.30)(2.19) + 0.80(0.847)(1.07) = 14.7 \text{ psia}$$

que es la presión especificada.

Combinando (l-7) y (5-21) se obtiene para α_{12}

$$\alpha_{12} = \frac{\gamma_1 P_1^s}{\gamma_2 P_2^s} = \frac{5.27(16.15)}{2.19(11.30)} = 3.44$$

De acuerdo con la Fig. 5.4 este valor es casi un 200% mayor que el valor para una mezcla binaria sin fenol, pero con la misma composición sobre la base de exento de fenol.

Siguiendo el procedimiento anterior se pueden calcular familias de curvas para diferentes fracciones molares de fenol.

La entalpía en exceso a 215°F (101,7°C) se obtiene aplicando (5-37) a 215°F.

$$H^E = 1.987(674.67)[0.15(\ln 5.27) + 0.05(\ln 2.19) + 0.80(\ln 1.07)]$$
$$= 459.3 \text{ Btu/lbmol } (1.07 \text{ MJ/kgmol})$$

□

5.4 Concepto de composición local y ecuación de Wilson

Las mezclas de moléculas polares autoasociadas (Clase II de la Tabla 5.1) con moléculas no polares tales como hidrocarburos (Clase V) pueden presentar la fuerte no idealidad con el tipo de desviaciones positivas que se muestran en la Fig. 5.2*a*. En la Fig. 5.5 se representan los datos experimentales de Sinor y Weber[31] para etanol(1)-*n*-hexano(2), un sistema de este tipo, a la presión de 101,3 kPa. Estos datos fueron correlacionados por Orye y Prausnitz[32] con la ecuación de van Laar para obtener

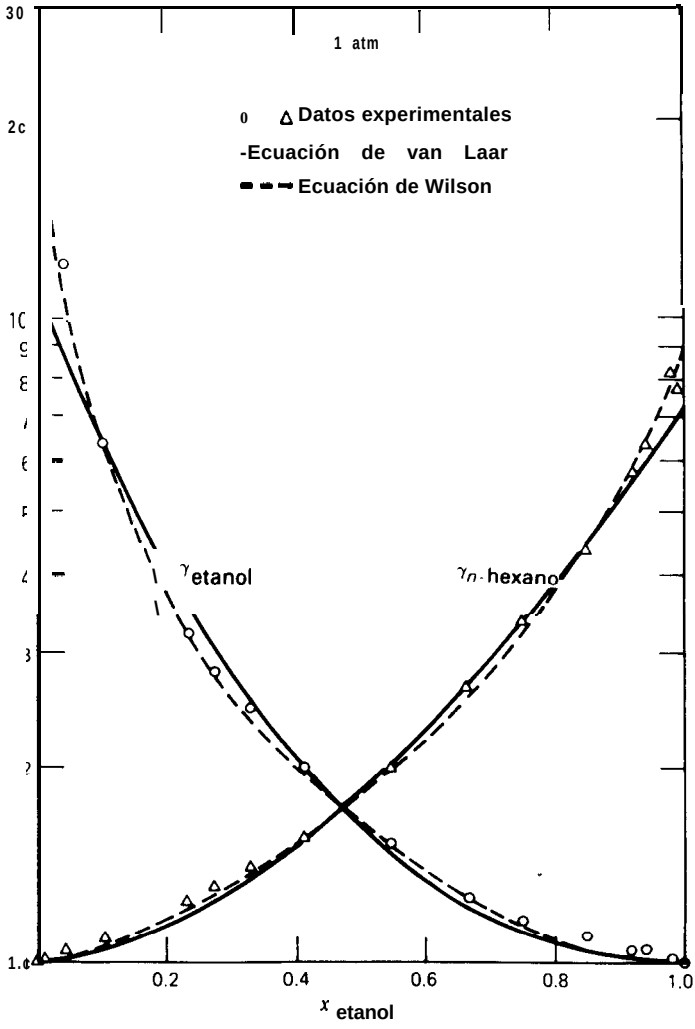


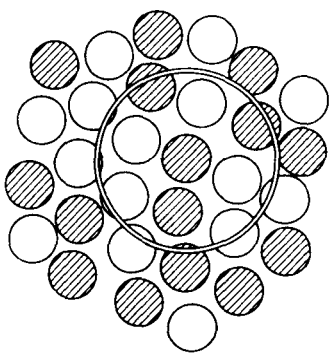
Figura **5.5** **Coeficientes** de actividad en fase líquida para el sistema **etanol/*n*-hexano.** [Datos tomados de J. E. Sinor y J. H. Weber, *J. Chem. Eng. Doto, 5, 243-247* (1960).]

$A_{12} = 2{,}409$ y $A_{21} = 1{,}970$, y se representan en la Fig. 5.5. Desde $x_1 = 0{,}1$ hasta $0{,}9$ el ajuste de los datos a la ecuación de van Laar es razonablemente bueno; sin embargo, en las regiones diluidas las desviaciones son severas y los coeficientes de actividad que se predicen para el etanol son bajos. Un problema todavía más importante

con estas mezclas altamente no ideales es que la ecuación de van Laar puede predecir erróneamente la formación de dos fases (escisión de las fases).

Desde su introducción en 1964, la ecuación de Wilson,[33] que en su forma binaria se presenta en la Tabla 5.3 como la Ec. (5-28), ha recibido una gran atención debido a su capacidad para ajustar sistemas fuertemente no ideales pero miscibles. Como se observa en la Fig. 5.5, la ecuación de Wilson, con las constantes de interacción binaria $\Lambda_{12} = 0{,}0952$ y $\Lambda_{21} = 0{,}2713$, determinadas por Orye y Prausnitz,[32] ajusta bien los datos experimentales aún en las regiones diluidas donde la variación de γ_1 es exponencial. Los correspondientes coeficientes de actividad a dilución infinita calculados a partir de la ecuación de Wilson son $\gamma_1^{\infty} = 21{,}72$ y $\gamma_2^{\infty} = 9{,}104$.

En la ecuación de Wilson los efectos de la diferencia de tamaño molecular y de las fuerzas intermoleculares se incorporan mediante una ampliación de la relación de Flory-Huggins (5-8). Las fracciones en volumen de la solución ($\Phi_i = x_i v_{iL}/v_L$) se substituyen por las fracciones en volumen locales, $\bar{\Phi}_i$, que están relacionadas con las segregaciones de las moléculas originadas por las diferentes energías de interacción



Fracciones molares globales $x_1 = x_2 = \frac{1}{2}$
Fracciones molares locales

$$x_{21} = \frac{\text{Moléculas 2 alrededor de una molécula central 1}}{\text{Moléculas totales alrededor de una molécula central 1}}$$

$x_{21} + x_{11} = 1$, **tal como se indica**
$x_{12} + x_{22} = 1$
$x_{11} \sim 3/8$
$x_{21} \sim 5/8$

Figura 5.6 Concepto de composiciones locales. [Tomado de P. M. Cukor y J. M. Prausnitz, *Intl. Chem. Eng. Symp.* Ser. N° 32, Instn. Chem. Engrs., London, 3, 88 (1969).]

entre las parejas de moléculas. El concepto de composiciones locales, que difiere del de composiciones globales, se muestra esquemáticamente en la Fig. 5.6 para una solución binaria globalmente equimolar, que está tomada de Cukor y Prausnitz.[34] Alrededor de una molécula central del tipo 1 la fracción molar local de las moléculas de tipo 2 es 5/8.

Para la fracción en volumen local Wilson propone

$$\bar{\Phi}_i = \frac{v_{iL}x_i \exp(-\lambda_{ii}/RT)}{\sum_{j=1}^{C} v_{jL}x_j \exp(-\lambda_{ij}/RT)} \qquad (5\text{-}38)$$

donde las energías de interacción $h_{ii} = A_{iii}$, pero $h_{ij} \neq \lambda_{jj}$. De acuerdo con el tratamiento de Orye y Prausnitz,[32] substituyendo la forma binaria de (5-38) en (5-8), y definiendo las constantes* de interacción binaria como

$$\Lambda_{12} = \frac{v_{2L}}{v_{1L}} \exp\left[-\frac{(\lambda_{12}-\lambda_{11})}{RT}\right] \qquad (5\text{-}39)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_{1L}}{v_{2L}} \exp\left[-\frac{(\lambda_{12}-\lambda_{22})}{RT}\right] \qquad (5\text{-}40)$$

se obtiene la siguiente ecuación para un sistema binario

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \qquad (5\text{-}41)$$

La ecuación de Wilson es muy eficaz para composiciones diluidas, donde los efectos de entropía dominan sobre los efectos de entalpía. La forma de Orye-Prausnitz de la ecuación de Wilson para los coeficientes de actividad, tal como aparece en la Tabla 5.3, se obtiene combinando (5-2) con (5-41). Valores de $\Lambda_{ij} < 1$ corresponden a desviaciones positivas de la ley de Raoult mientras que valores de $\Lambda_{ji} > 1$ corresponden a desviaciones negativas. Cuando $\Lambda_{ij} = 1$ las soluciones son ideales. Los estudios realizados indican que A_{ij} y λ_{ij} dependen de la temperatura. Los valores de v_{iL}/v_{jL} también dependen de la temperatura, pero la variación puede ser pequeña en comparación con los efectos de la temperatura sobre el término exponencial.

La ecuación de Wilson se amplía fácilmente a mezclas multicomponentes. Al igual que la ecuación de van Laar, Ec. (5-33), en la siguiente ecuación de Wilson para sistemas multicomponentes solamente intervienen constantes de interacciones binarias,

$$\ln \gamma_k = 1 - \ln\left[\sum_{j=1}^{C} (x_j\Lambda_{kj})\right] - \sum_{i=1}^{C}\left[\frac{x_i\Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^{C}(x_j\Lambda_{ij})}\right] \qquad (5\text{-}42)$$

* Wilson da $\Lambda_{12} = 1 - A_2/_1$ y $\Lambda_{21} = 1 - A_1/_2$

donde $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = \Lambda_{kk} = 1$. Hála[35] demostró que, desafortunadamente, las constantes de interacciones binarias no son totalmente independientes. Por ejemplo, en un sistema ternario, 1 de las 6 constantes binarias depende de las otras 5. En un sistema cuaternario solamente 9 de las 12 constantes binarias son independientes. Sin embargo, Brinkman, Tao y Weber[36] consideran un ejemplo en el que las restricciones de Hála no son demasiado importantes.

Las formas binaria y multicomponente de la ecuación de Wilson fueron evaluadas por Orye y Prausnitz, [32] Holmes y van Winkle[25] y por Hudson y Van Winkle.[37] En el límite, cuando las mezclas se hacen sólo débilmente no ideales, todas las ecuaciones de la Tabla 5-3 resultan esencialmente equivalentes en la forma y, por tanto, también en exactitud. Cuando las mezclas son altamente no ideales, pero todavía miscibles, la ecuación de Wilson es notoriamente superior a las de Margules, van Laar y Scatchard-Hamer. Para soluciones multicomponentes la ecuación de Wilson es indudablemente superior. En diferentes referencias bibliográficas[25,32,37-40] se tabulan valores de las constantes de la ecuación de Wilson para numerosos sistemas binarios. Prausnitz et al.[41] da programas FORTRAN para determinar los parámetros de la ecuación de Wilson a partir de datos experimentales y para el cálculo de los coeficientes de actividad cuando se conocen los parámetros. Dos limitaciones de la ecuación de Wilson son su incapacidad de predecir inmiscibilidad, como en la Fig. 5-2*e*, así como máximos y mínimos en la relación coeficiente de actividad-fracción molar, como en la Fig. 5.2*c*.

Cuando no se dispone de suficientes datos experimentales para determinar los parámetros binarios de Wilson a partir del mejor ajuste de los coeficientes de actividad en todo el intervalo de composición, se pueden utilizar los valores a dilución infinita o los correspondientes a un punto singular. Para dilución infinita, la ecuación de Wilson de la Tabla 5.3 se transforma en

$$\ln \gamma_1^\infty = 1 - \ln \Lambda_{12} - \Lambda_{21} \tag{5-43}$$

$$\ln \gamma_2^\infty = 1 - \ln \Lambda_{21} - \Lambda_{12} \tag{5-44}$$

Para obtener Λ_{12} y Λ_{21} es preciso utilizar un procedimiento iterativo.[42] Si las temperaturas correspondientes a γ_1^∞ y γ_2^∞ no son iguales o muy próximas, deberán substituirse (5-39) y (5-40) en (5-43) y (5-44), con valores de $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ y $(\lambda_{12} - \lambda_{22})$ determinados a partir de volúmenes molares del líquido estimados a partir de los componentes puros.

Cuando los datos experimentales de Sinor y Weber[31] para el sistema *n*-hexano/etanol que se muestran en la Fig. 5.5 se representan en el diagrama y-x (Fig. 5-7), la curva de equilibrio corta a la diagonal para una fracción molar de etanol $x = 0{,}332$. La temperatura medida correspondiente a esta composición es 58°C. El etanol tiene una temperatura normal de ebullición de 78,33°C, que es superior a la temperatura

normal de ebullición del n-hexano que es 68,75°C. Sin embargo, el etanol es más volátil que el n-hexano hasta una fracción molar de etanol de x = 0,322, el azeótropo de temperatura de ebullición mínima. Esto ocurre debido a la relativa proximidad de las temperaturas de ebullición de las dos especies y a los altos coeficientes de actividad del etanol a bajas concentraciones. Para la composición azeotrópica, y_i = x,; por tanto K_i = l,O. Aplicando (5-21) a ambas especies se obtiene

$$\gamma_1 P_1^s = \gamma_2 P_2^s \tag{5-45}$$

Si la especie 2 es más volátil en el estado puro ($P_2^a > P_1^s$), los criterios para la formación de un azeótropo de temperatura de ebullición mínima son

$$\gamma_1 \geq 1 \tag{5-46}$$

$$\gamma_2 \geq 1 \tag{5-47}$$

Y

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} > \frac{P_2^s}{P_1^s}$$

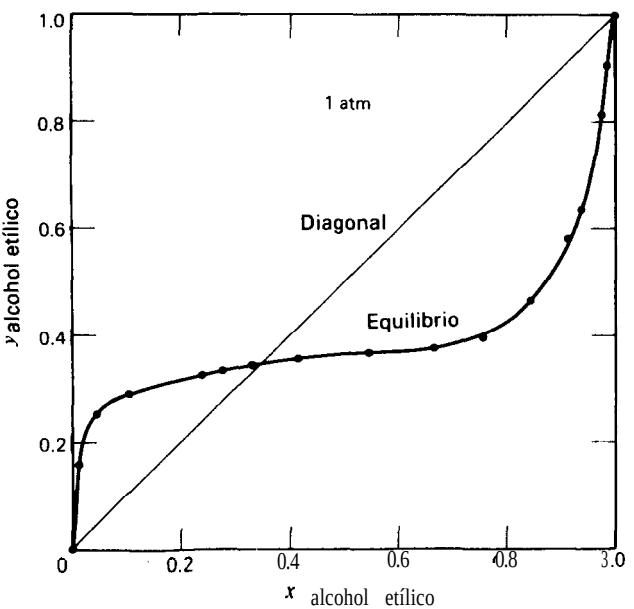


Figura 5.7 **Curva** de equilibrio para el sistema n-hexano-etanol.

para x, inferior a la composición azeotrópica. Estos criterios se aplican más fácilmente para $x_1 = 0$. Por ejemplo, para el sistema *n*-hexano(2)-etanol(1) a 1 atm (101,3 kPa), cuando la fracción molar de etanol en la fase líquida se aproxima a cero, la temperatura tiende a 68,75°C (155,75°F), que es la temperatura de ebullición del n-hexano puro. A esta temperatura, $P_1^s = 10$ psia (68,9 kPa) y $Pi = 14{,}7$ psia (101,3 kPa). Por otra parte, a partir de la Fig. 5.5, $\gamma_1^\infty = 21{,}72$ cuando $\gamma_2 = 1{,}0$. Por tanto, $\gamma_1^\infty/\gamma_2 = 21{,}72$, mientras que $P_2^s/P_1^s = 1{,}47$. Por consiguiente, se formará un azeótropo de temperatura de ebullición mínima.

Los azeótropos de temperatura de ebullición máxima son menos frecuentes. Se presentan para mezclas de temperaturas de ebullición relativamente próximas y con desviaciones negativas de la ley de Raoult, es decir $\gamma_i < 1{,}0$. Los criterios para su formación se deducen de una forma similar al caso de azeótropos de temperatura de ebullición mínima. Para $x_1 = 1$, cuando la especie 2 es más volátil

$$\gamma_1 = 1.0 \tag{5-49}$$

$$\gamma_2^x < 1.0 \tag{5-50}$$

$$\frac{\gamma_2^x}{\gamma_1} < \frac{P_1^s}{P_2^s} \tag{5-51}$$

Para un sistema azeotrópico binario, las dos constantes de interacciones Λ_{12} y Λ_{21} pueden determinarse resolviendo (5-28) para la composición azeotrópica tal como se indica en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 5.6 Calcúlese Λ_{12} y Λ_{21} a partir de las medidas de Sinor y Weber" de la condición azeotrópica para el sistema etanol-n-hexano a | atm (101.3 kPa, 14,696 psia).

Solución. Representaremos por *E* el etanol y por *H* el n-hexano. El azeótropo ocurre para $x_E = 0{,}332$, $x_H = 0.668$ y $T = 58$°C (331,15 K). A 1 atm se puede utilizar (5-21) para valores aproximados de K_i. Así, para las condiciones azeotrópicas, y, $= P/P_i^s$. Las presiones de vapor a 58°C son $P_E^s = 6{,}26$ psia y $P_H^s = 10.28$ psia. Por tanto.

$$\gamma_E = \frac{14.696}{6.26} = 2.348$$

$$\gamma_H = \frac{14.696}{10.28} = 1.430$$

Substituyendo estos valores conjuntamente con los correspondientes valores anteriores de x, en la forma binaria de la ecuación de Wilson, Ec. (5-28), se obtiene

$$\ln 2.348 = -\ln[0.332 + 0.668\Lambda_{EH}] + 0.668\left[\frac{\Lambda_{EH}}{0.332 + 0.668\Lambda_{EH}} - \frac{\Lambda_{HE}}{0.332\Lambda_{HE} + 0.668}\right]$$

$$\ln 1.430 = -\ln[0.668 + 0.332\Lambda_{HE}] - 0.332\left[\frac{\Lambda_{EH}}{0.332 + 0.668\Lambda_{EH}} - \frac{\Lambda_{HE}}{0.332\Lambda_{HE} + 0.668}\right]$$

Resolviendo simultáneamente estas dos ecuaciones no lineales por un procedimiento iterativo, se obtiene $\Lambda_{EH} = 0{,}041$ y $\Lambda_{HE} = 0{,}281$. A partir de estas constantes se pueden predecir las curvas de coeficientes de actividad si se desprecian las variaciones de Λ_{EH} y Λ_{HE} con la temperatura. Estos resultados se representan en la Fig. 5.8. El ajuste de los datos experimentales es bueno excepto, quizás, para el etanol cerca de las condiciones de dilución infinita, donde $\gamma_E^\infty = 49{,}82$ y $\gamma_H^\infty = 9{,}28$. El primer valor es considerablemente mayor que el obtenido por Orye y Prausnitz[32] de $\gamma_E^\infty = 21{,}72$ a partir del ajuste de todos los datos experimentales. Sin embargo, si se comparan las Figs. 5.5 y 5.8, se observa que grandes diferencias en los valores de γ_E^∞ tienen poco efecto sobre y en la región de composición comprendida entre $x_E = 0{,}15$ y 1,00, donde las dos series de curvas de Wilson son casi idénticas. Hudson y Van Winkle[37] indican que los parámetros de Wilson basados en datos de una única composición del líquido son suficientes para explorar un diseño preliminar. Sin embargo, para obtener en todo el intervalo de composición una exactitud acorde con la idoneidad de la ecuación de Wilson, es conveniente disponer, por cada mezcla binaria, de al menos tres datos para composiciones del líquido bien distribuidas.

□

Un procedimiento habitual para seleccionar posibles agentes materiales de separación para destilación extractiva consiste en medir o estimar coeficientes de actividad a dilución infinita para solutos en varios disolventes polares. Sin embargo, la determinación inversa para el disolvente a dilución infinita en el soluto con frecuencia no es posible realizarla. En este caso, resulta conveniente la modificación realizada por Tassios[43] de la ecuación de Wilson incluyendo un solo parámetro. A partir de γ_i^∞ para una pareja binaria ij se puede predecir el valor de γ_j^∞ y las curvas completas de γ_i y γ_j. Schreiber y Eckert[44] obtuvieron buenos resultados con esta técnica siempre que ambos valores de γ^∞ fuesen menores que 10. La modificación de Tassios de la ecuación de Wilson consiste en estimar λ_{ii} y λ_{jj} de las Ecs. (5-39) y (5-40) a partir de la energía de vaporización según la ecuación

$$\lambda_{ii} = -\eta(\lambda_i - RT) \tag{5-52}$$

Por tanto, solamente es preciso determinar el único parámetro λ_{ij} para la pareja binaria. Tassios utilizó un valor de $\eta = 1$, pero, a partir de consideraciones teóricas, Schreiber y Eckert sugirieron $\eta = 0{,}2$.

La ecuación de Wilson puede utilizarse también para determinar la entalpía en exceso de una solución líquida no ideal. Un procedimiento aproximado consiste en aplicar (4-57) a (5-42), despreciando los efectos de la temperatura sobre $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ y v_{iL}/v_{jL} en las Ecs. (5-39) y (5-40). El resultado es

$$H^E = \sum_{i=1}^{C} x_i \bar{H}_i^E = \sum_{i=1}^{C} \left\{ x_i \left[\frac{\sum_{j,j\neq i}^{C} x_j \left(\frac{\partial \Lambda_{ij}}{\partial T}\right) RT^2}{x_i + \sum_{j,j\neq i}^{C} x_j \Lambda_{ij}} \right] \right\} \tag{5-53}$$

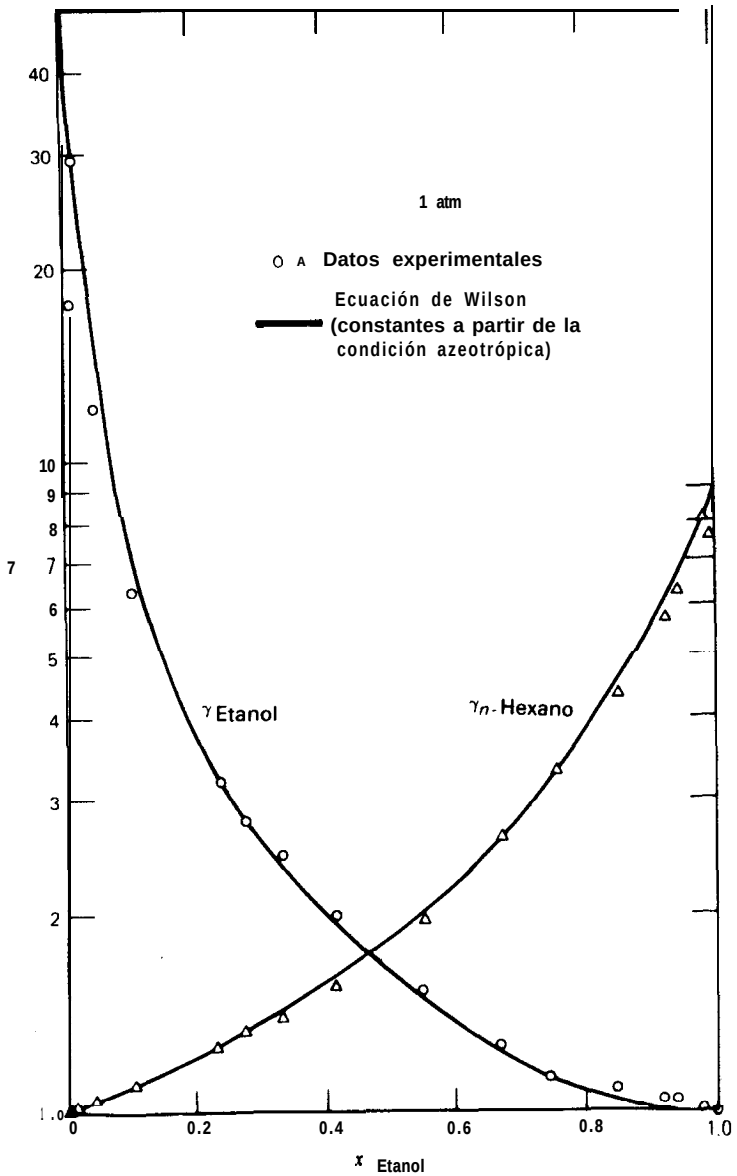


Figura 5.8 Coeficientes de actividad en fase líquida para el sistema etanol/*n*-hexano.

donde

$$\left(\frac{\partial \Lambda_{ij}}{\partial T}\right) RT^2 = (\lambda_{ij} - \lambda_{ii})\Lambda_{ij} \tag{5-54}$$

Se puede obtener una mayor exactitud en la estimación de H^E a expensas de una mucho mayor complejidad si se tiene en cuenta la variación con la temperatura de $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ y v_{iL}/v_{jL}, tal como ha sido estudiado por Duran y Kaliaguine[45] y Tai, Ramalho y Kaliaguine.[46]

Ejemplo 5.7 Utilícense (5-53) y (5-54) para estimar la entalpía en exceso de una solución de 40,43 moles % de etanol (E) en n-hexano(H) a 25°C (298,15°K). Compárese el valor estimado con el experimental de 138,6 cal/mol obtenido por Jones y Lu.[47]

Solución. Smith y Robinson[48] determinaron los siguientes parámetros de Wilson a 25°C

$$\Lambda_{EH} = 0.0530 \qquad (\lambda_{EH} - \lambda_{EE}) = 2209.77 \text{ cal/mol}$$
$$\Lambda_{HE} = 0.2489 \qquad (\lambda_{EH} - \lambda_{HH}) = 354.79 \text{ cal/mol}$$

Para un sistema binario, combinando (5-53) y (5-54)

$$H^E = x_1\left(\frac{x_2\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}}\right)(\lambda_{12} - \lambda_{11}) + x_2\left(\frac{x_1\Lambda_{21}}{x_2 + x_1\Lambda_{21}}\right)(\lambda_{12} - \lambda_{22}) \tag{5-55}$$

Para $x_E = 0{,}4043$ y $x_H = 0{,}5957$,

$$H^E = 0.4043\left[\frac{0.5957(0.0530)}{0.4043 + 0.5957(0.0530)}\right](2209.77)$$
$$+ 0.5957\left[\frac{0.4043(0.2489)}{0.5957 + 0.4043(0.2489)}\right](354.79) = 95.2 \text{ cal/mol} \quad (398.3 \text{ kJ/kmol})$$

Este valor es un 31,3% inferior al valor experimental. El resultado indica que la suposición de que $(h_{,,} - h_{,,})$ y v_{iL}/v_{jL} son independientes de la temperatura no es aceptable. Cuando se tiene en cuenta la variación con la temperatura mejora la predicción. Sin embargo, Nagata y Yamada[49] demostraron que para obtener la mejor exactitud es preciso determinar los parámetros de Wilson mediante un ajuste simultáneo de datos de calor de mezcla y equilibrio líquido-vapor.

□

5.5 La ecuación NRTL

La ecuación de Wilson se puede ampliar a sistemas de líquidos inmiscibles multiplicando el segundo miembro de (5-41) por una tercera constante de la pareja binaria evaluada a partir de datos experimentales.[33] Sin embargo, para sistemas multicomponentes de tres o más especies, las terceras constantes de las parejas binarias tienen que ser iguales para todas las parejas binarias constituyentes. Por otra parte, tal como demostró Hiranuma,[50] la representación de sistemas ternarios en los que

interviene solamente una pareja binaria parcialmente miscible puede ser extraordinariamente sensible a la tercera constante de Wilson de la pareja binaria. Por estas razones la ecuación de Wilson ha encontrado poca aplicación a sistemas liquido-líquido. Sin embargo, el éxito de la ecuación de Wilson para la predicción de coeficientes de actividad de sistemas líquidos miscibles ha estimulado grandemente el posterior desarrollo del concepto de composición local, en un esfuerzo para obtener expresiones más generales para los coeficientes de actividad en fase líquida.

La ecuación NRTL (nonrandom, two liquid), desarrollada por Renon y Prausnitz,[51,52] y que SC presenta en la Tabla 5.3, representa una extension aceptada del concepto de Wilson. La ecuación NRTL es aplicable a sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido y líquido-líquido-vapor.

Partiendo de una ecuación análoga a (5-38), pero expresando la composición en función de fracciones molares en vez de fracciones en volumen, Renon y Prausnitz desarrollaron una ecuación para la fracción molar local de la especie i en una celda líquida ocupada por una molécula i en el centro

$$x_{ji} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji})}{\sum_{k=1}^{C} x_k \exp(-\alpha_{ki}\tau_{ki})} \tag{5-56}$$

Para una pareja binaria ij, τ_{ji} y τ_{ij} son parámetros ajustables, y $\alpha_{ji}(=\alpha_{ij})$ es un tercer parámetro que puede ser fijado o ajustado. La energía libre en exceso para el sistema líquido se expresa mediante una extensión de la teoría de celda de Scott, donde solamente se consideran las interacciones de dos moléculas,

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^{C} x_i \left[\sum_{j=1}^{C} x_{ji}\tau_{ji} \right] \tag{5-57}$$

La expresión para el coeficiente de actividad se obtiene combinando (5-2), (5-56) y (5-57), para obtener

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{C} (\tau_{ji} G_{ji} x_j)}{\sum_{k=1}^{C} (G_{ki} x_k)} + \sum_{j=1}^{C} \left[\frac{(x_j G_{ij})}{\sum_{k=1}^{C} (G_{kj} x_k)} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^{C} (x_k \tau_{kj} G_{kj})}{\sum_{k=1}^{C} (G_{kj} x_k)} \right) \right] \tag{5-58}$$

donde

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji}) \tag{5-59}$$

Los coeficientes τ vienen dados por

$$\tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{jj})}{RT} \qquad (5\text{-}60)$$

$$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT} \qquad (5\text{-}61)$$

donde g_{ij}, g_{jj}, etc., son energías de interacción entre parejas de moléculas. En las ecuaciones anteriores, $G_{ij} \neq G_{ji}$, $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$, $G_{ii} = G_{jj} = 1$, y $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$. Con frecuencia $(g_{ij} - g_{jj})$ y las demás constantes varían linealmente con la temperatura. Hála[35] encontró que no todos los valores de $(g_{ij} - g_{ji})$ son independientes para una mezcla multicomponente.

El parámetro α_{ij} caracteriza la tendencia de la especie j y la especie *i* a no distribuirse al azar. Cuando $\alpha_{ij} = 0$ las fracciones molares locales son iguales a las fracciones molares de la solución global. Generalmente α_{ji} es independiente de la temperatura y depende de las propiedades moleculares en una forma similar a la de la clasificación de las Tablas 5.1 y 5.2. Los valores de α_{ji} están generalmente comprendidos entre 0,2 y 0,47. Cuando $\alpha_{ji} < 0{,}426$ predice inmiscibilidad de las fases. Aunque α_{ji} puede tratarse como un parámetro ajustable, que ha de determinarse a partir de datos experimentales de la pareja binaria, lo más frecuente es tomar α_{ji} de acuerdo con las siguientes reglas, que ocasionalmente pueden resultar ambiguas.

1. $\alpha_{ji} = 0{,}20$ para mezclas de hidrocarburos saturados y especies polares no asociadas (p. e., n-heptano-acetona).
2. $\alpha_{ji} = 0{,}30$ para mezclas de compuestos no polares (p. e., benceno-n-heptano), excepto fluorocarbonos y parafinas; mezclas de especies no polares y polares no asociadas (p. e., benceno-acetona); mezclas de especies polares que presentan desviaciones negativas con respecto a la ley de Raoult (p. e., acetona-cloroformo) y desviaciones positivas moderadas (p. e., etanol-agua); mezclas de **agua y** especies polares no asociadas (p. e., agua-acetona).
3. $\alpha_{ji} = 0{,}40$ para mezclas de hidrocarburos saturados y perftuorocarbonos homólogos (p. e., n-hexano-perfluoro-n-hexano).
4. $\alpha_{ji} = 0{,}47$ para mezclas de un alcohol u otra especie fuertemente autoasociada con especies no polares (p. e., etanol-benceno); mezclas de tetracloruro de carbono con acetonitrilo o nitrometano; mezclas de agua con butil-glicol o piridina.

Para un sistema binario, (5-58) se reduce a (5-29) o las siguientes expresiones en función de G_{ij}.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \qquad (5\text{-}62)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \qquad (5\text{-}63)$$

Para soluciones ideales, $\tau_{ji} = 0$.

Las formas binarias y ternarias de la ecuación NRTL fueron evaluadas y comparadas con otras ecuaciones para aplicaciones del equilibrio líquido-vapor por Renon y Prausnitz,[51] Larson y Tassios,[53] Mertl,[54] Marina y Tassios[55] y Tsuboka y Katayama.[56]. En general, la exactitud de la ecuación NRTL es comparable a la ecuación de Wilson. Aunque α_{ji} es una constante ajustable, se pierde poca exactitud tomando su valor de acuerdo con las reglas anteriormente expuestas. En las anteriores referencias bibliográficas se consideran con detalle métodos para determinar los mejores valores de los parámetros binarios de la ecuación NRTL. Mertl[54] tabuló parámetros NRTL obtenidos para 144 series de **datos** que cubren 102 sistemas binarios diferentes. También se dispone de otras listas[38,40,57] de parámetros NRTL.

Tal como ocurre con la ecuación **de** Wilson, los dos parámetros NRTL de diferencias de energía se pueden obtener a partir de un solo dato puntual o de una pareja de coeficientes de actividad a dilución infinita utilizando las anteriores reglas para tomar el valor de α_{ji}. A dilución infinita, (5-62) y (5-63) se reducen a

$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) \qquad \textbf{(5-W}$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha_{12}\tau_{21}) \qquad (5\text{-}65)$$

Bruin y Prausnitz[58] desarrollaron una forma **de** un parámetro de la ecuación NRTL.

La entalpía en exceso de una solución líquida no ideal puede estimarse mejor a partir de la ecuación NRTL aplicando (4-57) a (5-58) con la suposición de que $(g_{ji} - g_{ii})$ y $(g_{ij} - g_{jj})$ varían linealmente con la temperatura. Por ejemplo, para una mezcla binaria,

$$H^E = x_1 x_2 R \left[\frac{x_1 \tau_{21} G'_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{x_2 \tau_{12} G'_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \qquad (5\text{-}66)$$

donde

$$G'_{ij} = \frac{dG_{ij}}{d(1/T)} \qquad (5\text{-}67)$$

Nagata y Yamada[49] indicaron que, para predicciones muy exactas de H^E, los parámetros NRTL deben determinarse a partir de datos del equilibrio líquido-vapor y del calor de mezcla.

Ejemplo 5.8 Para el sistema etanol(E)-n-hexano(H) a 1 atm (101,3 kPa), el mejor ajuste de la ecuación de Wilson, utilizando datos experimentales de Sinor y Weber,[31] conduce a unos coeficientes de actividad a dilución infinita $\gamma_E^\infty = 2\,1{,}72$ y $\gamma_H^\infty = 9{,}104$, tal como se indica en el Ejemplo 5.6. Despreciando el efecto de la temperatura, utilícense estos valores para determinar τ_{EH} y τ_{HE} de la ecuación NRTL. Estímense después los coeficientes de actividad para la composición azeotrópica $x_E = 0{,}332$. Compárense los valores obtenidos con los deducidos a partir de los datos experimentales del Ejemplo 5.6.

Solución. De acuerdo con las reglas de Renon y Prausnitz,[51] se toma 0,47 para α_{EH}. Los valores de τ_{EH} y τ_{HE} se determinan resolviendo simultáneamente (5-64) y (S-65).

$$\ln 21.72 = \tau_{HE} + \tau_{EH} \exp(-0.47\tau_{EH})$$

$$\ln 9.104 = \tau_{EH} + \tau_{HE} \exp(-0.47\tau_{HE})$$

Por un procedimiento iterativo, $\tau_{EH} = 2{,}348$ y $\tau_{HE} = 1{,}430$. La Ec. (5-59) conduce a

$$G_{EH} = \exp[-0.47(2.348)] = 0.3317$$

$$G_{HE} = \exp[-0.47(1.430)] = 0.5\,106$$

A partir de las Ecs. (5-62) y (5-63) se obtienen γ_E y γ_H para $x_E = 0{,}332$ y $x_H = 0{,}668$,

$$\gamma_E = \exp\left\{(0.668)^2\left[\frac{1.430(0.5106)^2}{[0.332 + 0.668(0.5106)]^2} + \frac{2.348(0.3317)}{[0.668 + 0.332(0.3317)]^2}\right]\right\}$$

$$= 2.563$$

Análogamente, $\gamma_H = 1{,}252$.

El valor de γ_E es un 9,2% superior al valor experimental de 2,348 y el valor de γ_H es un 12,4% inferior al valor experimental de 1,43. Por otra parte, según la Fig. 5.5, la ecuación de Wilson predice los valores $\gamma_E = 2{,}35$ y $\gamma_H = 1{,}36$, que son más concordantes. Renon y Prausnitz[51] también demostraron que las soluciones de alcoholes e hidrocarburos representan el único caso donde la ecuación NRTL no es tan buena o mejor que la ecuación de Wilson. □

5.6 La ecuación UNIQUAC

En un intento de establecer los coeficientes de actividad sobre una base más simple, aunque más teórica, Abrams y Prausnitz[18,59,61] utilizaron la mecánica estadística para deducir nuevas expresiones de la energía libre en exceso. Su modelo, denominado UNIQUAC (universal *qua*si-chemical), generaliza un análisis previo de Guggenheim y lo amplía a mezclas de moléculas que difieren apreciablemente tanto en la forma como en el tamaño. Al igual que las ecuaciones NRTL y de Wilson, se utilizan concentraciones locales. Sin embargo, en vez de fracciones en volumen locales y fracciones molares locales, UNIQUAC utiliza la fracción de área local θ_{ij} como variable primaria de concentración, que se determina representando una molécula mediante un conjunto de segmentos unidos. Cada molécula está caracterizada por dos parámetros estructurales, que se determinan con relación a un segmento estándar, que se toma como una esfera equivalente de una unidad monomérica de una molécula lineal de polimetileno de longitud infinita. Los dos parámetros estructurales son el número relativo de segmentos por molécula r (parámetro de volumen) y la superficie relativa de la molécula q (parámetro de superficie). Abrams y Prausnitz[18] y Gmehling y Onken[38] dan valores de estos parámetros para diferen-

tes especies calculados a partir de ángulos de enlace y distancias de enlace. Para otros compuestos los valores se pueden estimar por el método de contribución de grupos de Fredenslund et al.[60]

Para una mezcla líquida multicomponente el modelo UNIQUAC conduce a la siguiente expresión para la energía libre en exceso

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^{C} x_i \ln\left(\frac{\Psi_i}{x_i}\right) + \frac{\bar{Z}}{2}\sum_{i=1}^{C} q_i x_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\Psi_i}\right) - \sum_{i=1}^{C} q_i x_i \ln\left(\sum_{j=1}^{C} \theta_j T_{ji}\right) \qquad (5\text{-}68)$$

Los dos primeros términos del segundo miembro tienen en cuenta los efectos *combinatoriales* debidos a diferencias de tamaño y forma de la molécula; el último término proporciona una contribución ***residual*** debido a diferencias de fuerzas intermoleculares, donde

$$\Psi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{i=1}^{C} x_i r_i} = \text{fracción de segmento} \qquad (5\text{-}69)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{i=1}^{C} x_i q_i} = \text{fracción de área} \qquad (5\text{-}70)$$

$\bar{Z}$ = número de coordinación de red, que se toma igual a 10

$$T_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right) \qquad (5\text{-}71)$$

La ecuación (5-68) solamente contiene dos parámetros ajustables para cada pareja binaria, $(u_{ji} - u_{ii})$ y $(u_{ij} - u_{jj})$. Abrams y Prausnitz demostraron que $u_{ji} = u_{ij}$ y $T_{ii} = T_{jj} = 1$. En general, $(u_{ji} - u_{jj})$ y $(u_{ij} - u_{jj})$ son funciones lineales de la temperatura.

Si (5-2) se combina con (5-68) se obtiene una ecuación para el coeficiente de actividad en fase líquida para una especie en una mezcla multicomponente.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R = \underbrace{\ln\left(\frac{\Psi_i}{x_i}\right) + \frac{\bar{Z}}{2} q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\Psi_i}\right) + \ell_i - \frac{\Psi_i}{x_i}\sum_{j=1}^{C}(x_j \ell_j)}_{\text{C, combinatoria1}}$$

$$+ q_i\left[\ell - \ln\left(\sum_{j=1}^{C}\theta_j T_{ji}\right) - \sum_{j=1}^{C}\left(\frac{\theta_j T_{ij}}{\sum_{k=1}^{C}\theta_k T_{kj}}\right)\right] \qquad (5\text{-}72)$$

donde

$$\ell_j = \frac{Z}{02}(r_j - q_j) - (r_j - 1) \qquad (5\text{-}73)$$

Para una mezcla binaria de las especies 1 y 2 la Ec. (5-72) se reduce a la (5-30) de la Tabla 5.3, donde l_1 y l_2 vienen dadas por (5-73), Ψ_1 y Ψ_2 por (5-69), θ_1 y θ_2 por (5-70), T_{12} y T_{21} por (5-71) y $\bar{Z} = 10$.

Todas las ecuaciones bien conocidas para la energía libre en exceso se pueden deducir a partir de (5-68) mediante las adecuadas suposiciones simplificantes. Por ejemplo, si q_i y r_i son iguales a la unidad, la Ec. (5-30) para la especie 1 se transforma en

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 T_{21}) + x_2\left(\frac{T_{21}}{x_1 + x_2 T_{21}} - \frac{T_{12}}{x_2 + x_1 T_{12}}\right)$$

que es idéntica a la ecuación de Wilson si $T_{21} = \Lambda_{12}$ y $T_{12} = \Lambda_{21}$.

Abrams y Prausnitz encontraron que para sistemas vapor-líquido la ecuación UNIQUAC es tan exacta como la de Wilson. Sin embargo, una importante ventaja de la ecuación UNIQUAC reside en su aplicabilidad a sistemas líquido-líquido, tal como se trata en la Sección 5.8. Abrams y Prausnitz presentaron también una forma de la ecuación UNIQUAC de un solo parámetro. Los métodos anteriormente descritos pueden utilizarse para determinar los parámetros UNIQUAC a partir de coeficientes de actividad a dilución infinita, del azeótropo o de otro dato de un punto singular.

La entalpía en exceso se puede estimar a partir de la ecuación UNIQUAC combinando (4-57) con (5-72) utilizando la suposición de que $(u_{ji} - u_{ii})$ y $(u_{ij} - u_{jj})$ varían linealmente con la temperatura.

Ejemplo 5.9 Resuélvase el Ejemplo 5.8 por la ecuación UNIQUAC utilizando los valores de las constantes de interacción binarias dadas por Abrams y Prausnitz."

Solución. A 1 atm (101,3 kPa), $(u_{HE} - u_{EE}) = 940{,}9$ cal/mol y $(u_{EH} - u_{HH}) = -335{,}0$ cal/mol. Los correspondientes valores de los parámetros de tamaño y superficie, tomados de Abrams, son $r_E = 2{,}17$, $r_H = 4{,}50$, $q_E = 2{,}70$ y $q_H = 3{,}86$. Según el Ejemplo 5.6, las condiciones azeotrópicas son 331,15°K, $x_E = 0{,}332$ y $x_H = 0{,}668$. A partir de (5-69)

$$\Psi_E = \frac{0.332(2.17)}{0.332(2.17) + 0.668(4.50)} = 0.1933$$

$$\Psi_H = 1 - \Psi_E = 1 - 0.1933 = 0.8067$$

A partir de (5-70)

$$\theta_E = \frac{0.332(2.70)}{0.332(2.70) + 0.668(3.86)} = 0.2580$$

$$\theta_H = 1 - \theta_E = 1 - 0.2580 = 0.7420$$

A partir de (5-71)

$$T_{EH} = \exp\left[-\frac{(-335.0)}{1.987(331.15)}\right] = 1.664$$

$$T_{HE} = \exp\left[-\frac{(940.9)}{1.987(331.15)}\right] = 0.2393$$

A partir de (S-73)

$$\ell_E = \frac{10}{2}(2.17 \quad 2.70) - (2.17 - 1) = -3.820$$

$$\ell_H = \frac{10}{2}(4.50 - 3.86) - (4.50 - 1) = -0.300$$

A partir de (5-30), para una mezcla binaria

$$\ln \gamma_E = \ln\left(\frac{0.1933}{0.332}\right) + \left(\frac{10}{2}\right)(2.70)\ln\left(\frac{0.2580}{0.1933}\right)$$
$$+ 0.8067\left[-3.820 - \frac{2.17}{4.50}(-0.300)\right] - 2.70\ln[0.2580 + 0.7420(0.2393)]$$
$$+ 0.7420(2.70)\left[\frac{0.2393}{0.2580 + 0.7420(0.2393)} \quad \frac{1.664}{0.7420 + 0.2580(1.664)}\right]$$
$$= 0.8904$$

Por tanto, $\gamma_E = \exp(0{,}8904) = 2{,}436$. Análogamente, $\gamma_H = 1{,}358$. Estos valores son solamente un 3.8% superior y un 5,0% inferior a los valores experimentales.

c l

5.7 Métodos de contribución de grupos y modelo UNIFAC

Los coeficientes de actividad en fase líquida pueden predecirse para mezclas no ideales aun cuando no se disponga de datos experimentales del equilibrio entre fases ni sea válida la suposición de soluciones regulares debido a que están presentes compuestos polares. Para tales predicciones, Wilson y Deal[62] y después Derr y Deal[63] presentaron en los años 1960 métodos basados en el tratamiento de una solución como una mezcla de grupos funcionales en vez de moléculas. Por ejemplo, en una solución de tolueno y acetona, las contribuciones pueden deberse a 5 grupos CH aromáticos, 1 grupo C aromático y 1 grupo CH3 del tolueno; y 2 grupos CH3 más 1 grupo CO carbonilo de la acetona. Alternativamente, pueden emplearse grupos más grandes para formar 5 grupos CH aromáticos y un grupo CCH_3 del tolueno; y un grupo CH_3 y un grupo CH_3CO de la acetona. Cuanto mayores son los grupos funcionales tomados más aumenta la exactitud de la representación molecular, pero en cambio disminuye la ventaja del método de contribución de grupos debido a que se requiere un mayor número de grupos. En la práctica se pueden utilizar 50 grupos funcionales para representar miles de mezclas líquidas multicomponentes.

Para calcular energías libres parciales molares en exceso $\bar{g}_i^E$ y a partir de ellas los coeficientes de actividad y la entalpía en exceso, se requieren parámetros de tamaño para cada grupo funcional y parámetros de interacción binaria para cada pa-

reja de grupos funcionales. Los parámetros de tamaño se pueden calcular a partir de la teoría. Los parámetros de interacción se calculan a partir de los datos existentes del equilibrio entre fases y se utilizan posteriormente con los parámetros de tamaño para predecir propiedades del equilibrio entre fases de mezclas para las que no se disponen de datos.

El método UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients) de contribución de grupos, presentado por primera vez por Fredenslund, Jones y Prausnitz[64] y desarrollado después para su aplicación práctica por Fredenslund et al.[60] y Fredenslund, Gmehling y Rasmussen,[65] posee diferentes ventajas sobre los demás métodos de contribución de grupos. (1) Está basado teóricamente sobre el método UNIQUAC;[18] (2) los parámetros son esencialmente independientes de la temperatura; (3) se dispone de los parámetros de tamaño y de interacción binaria para una gran variedad de tipos de grupos funcionales.[60,65] (4) Las predicciones pueden realizarse en un intervalo de temperaturas de 275 a 425°K y para presiones de hasta unas pocas atmósferas; (5) se dispone de amplias comparaciones con los datos experimentales. Todos los componentes de la mezcla deben ser condensables.

El método UNIFAC para la predicción de coeficientes de actividad en fase líquida está basado en la ecuación UNIQUAC (5-72), donde los parámetros moleculares de volumen y de área en los términos combinatoriales se substituyen por

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \qquad (5\text{-}74)$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \qquad (5\text{-}75)$$

siendo $\nu_k^{(i)}$ el número de grupos funcionales de tipo k en la molécula i, y R_k y Q_k los parámetros de volumen y de área, respectivamente, para el grupo funcional de tipo k.

El término residual en (5-72), que está representado por $\ln \gamma_i^R$, se substituye por la expresión

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{\substack{\text{todos los grupos funcionales de la mezcla}}} \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \qquad (5\text{-}76)$$

donde Γ_k es el coeficiente de actividad residual del grupo funcional k en la mezcla real, y $\Gamma_k^{(i)}$ es la misma magnitud pero en una mezcla de referencia que solamente contiene moléculas de tipo i. Esta última magnitud se requiere ya que $\gamma_i^R \to 1{,}0$

cuando $x_i \rightarrow 1{,}0$. Tanto Γ_k como $\Gamma_k^{(i)}$ tienen la misma forma que el término residual de la Ec. (5-72). Por tanto,

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln\left(\sum_m \theta_m T_{mk}\right) - \sum_m \frac{\theta_m T_{km}}{\sum_n \theta_n T_{nm}} \right] \qquad (5\text{-}77)$$

donde θ_m es la fracción de área del grupo m, dada por una ecuación análoga a la *(5-70)*

$$\theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n} \qquad (5\text{-}78)$$

donde X_m es la fracción molar del grupo m en la solución

$$X_m = \frac{\sum_j \nu_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n (\nu_n^{(j)} x_j)} \qquad (5\text{-}79)$$

y T_{mk} es un parámetro de interacción de grupo dado por una ecuación similar a (5-71)

$$T_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk}}{T}\right) \qquad (5\text{-}80)$$

donde $a_{mk} \neq a_{km}$. Cuando $m = k$, entonces $a_{mk} = 0$ y $T_{mk} = 1$,O. Para $\Gamma_k^{(i)}$, la Ec. (5-77) también es aplicable, donde los términos θ corresponden al componente i puro.

Se dispone de amplias tablas de valores para R_k, Q_k, a_{mk} y a_{km},[65,66] e indudablemente serán puestas al día a medida que se obtengan nuevos datos experimentales para mezclas que contienen grupos funcionales no incluidos en las tablas actuales. Aunque los valores de R_k y Q_k son diferentes para cada grupo funcional, los valores de a_{mk} son iguales para todos los subgrupos de un grupo principal. Por ejemplo, el grupo principal CH_2 consta de subgrupos CH_3, CH_2, CH y C. Consecuentemente, $a_{CH_3,CHO} = a_{CH_2,CHO} = a_{CH,CHO} = a_{C,CHO}$. Por *tanto,* la cantidad de datos experimentales que se requieren para obtener valores de a_{mk} y a_{km} y el tamaño del correspondiente banco de datos para estos parámetros no son tan grandes como cabría esperar.

La entalpía en exceso se puede estimar por el método UNIFAC de una forma análoga a la ecuación UNIQUAC excepto que los valores de a_{mk}, que son análogos a $(u_{mk} - u_{km})/R$, se supone que son independientes de la temperatura.

Ejemplo 5.10 Resuélvase el Ejemplo 5.9 por el método UNIFAC utilizando valores del volumen, del área y de los parámetros de interacción binaria de Fredenslund, Jones y Prausnitz.[64]

Solución. El etanol (CH_3CH_2OH) (E) se considera como un solo grupo funcional, mientras que el n-hexano (H) consta de dos grupos CH_3 (1) y cuatro grupos CH_2 (2), que están ambos contenidos en el mismo grupo principal. Los parámetros son:

$$R_{17} = 2.1055 \qquad R_1 = 0.9011 \qquad R_2 = 0.6744$$

$$Q_{17} = 1.972 \qquad Q_1 = 0.848 \qquad Q_2 = 0.540$$

$$a_{17,1} = a_{17,2} = -87.93°K \qquad a_{1,17} = a_{2,17} = 7375°K$$

Por tanto $a_{1,2} = a_{2,1} = 0°K$ debido a que los grupos 1 y 2 están en el mismo grupo principal. Otras condiciones son

$$T = 331.15°K \qquad x_E = 0.332 \qquad x_H = 0.668$$

Parte combinatoria¡. A partir de (5-74)

$$r_E = (1)(2.1055) = 2.1055$$

$$r_H = (2)(0.9011) + (4)(0.6744) = 4.4998$$

A partir de (5-75)

$$q_E = (1)(1.972) = 1.972$$

$$q_H = (2)(0.848) + (4)(0.540) = 3.856$$

A partir de (5-69)

$$\Psi_E = \frac{(0.332)(2.1055)}{(0.332)(2.1055) + (0.668)(4.4998)} = 0.1887$$

$$\Psi_H = 1\text{-}0.1887 = 0.8113$$

A partir de (5-70)

$$\theta_E = \frac{(0.332)(1.972)}{(0.332)(1.972) + (0.668)(3.856)} = 0.2027$$

$$\theta_H = 1 - 0.2027 = 0.7973$$

A partir de (5-73), con $Z = 10$

$$\ell_E = \left(\frac{10}{2}\right)(2.1055 - 1.972) - (2.1055 - 1) = -0.4380$$

$$\ell_H = \left(\frac{10}{2}\right)(4.4998 - 3.856) - (4.4998 - 1) = -0.280$$

A partir de (5-72)

$$\ln \gamma_E^C = \ln\left(\frac{0.1887}{0.332}\right) + \left(\frac{10}{2}\right)(1.972)\ln\left(\frac{0.2027}{0.1887}\right) + (-0.4380)$$

$$-\frac{0.1887}{0.332}[0.332(-0.4380) + 0.668(-0.280)] = -0.1083$$

Análogamente

$$\ln \gamma_H^C = -0.0175$$

Parte residual. Para el etanol puro, que está representado por un solo grupo funciona1 (17), $\ln \Gamma_{17}^{(E)} = 0$. Para el n-hexano con $a_{1,2} = a_{2,1}$, no existen diferencias en las interacciones y $\ln \Gamma_1^{(H)} = \ln \Gamma_2^{(H)} = 0$. Para la mezcla real, a partir de (5-79)

$$X_{17} = \frac{(1)(0.332)}{(1\text{N}0.332) + (2)(0.668) + 4(0.668)} = 0.0765$$

Análogamente,

$$X_1 = 0.3078 \qquad \text{y} \qquad X_2 = 0.6157$$

A partir de (5-78)

$$\theta_{17} = \frac{(0.0765)(1.972)}{(0.0765)(1.972) + (0.3078)(0.848) + (0.6157)(0.540)} = 0.2027$$

Análogamente

$$\theta_1 = 0.3506 \quad \text{Y} \quad \theta_2 = 0.4467$$

A partir de (5-80)

$$T_{17,1} = T_{17,2} = \exp\left[-\frac{(-87.93)}{331.15}\right] = 1.3041$$

Análogamente

$$T_{1,17} = T_{2,17} = \exp\left[-\frac{737.5}{331.15}\right] = 0.1078$$

$$T_{1,2} = T_{2,1} = 1.0$$

A partir de (5-77)

$$\ln \Gamma_{17} = 1.972\{1 - \ln[(0.2027)(1) + (0.3506)(0.1078) + (0.4467)(0.1078)]$$

$$- \left[\frac{(0.2027)(1)}{(0.2027)(1) + (0.3506)(0.1078) + (0.4467)(0.1078)}\right.$$

$$+ \frac{(0.3506)(1.3041)}{(0.2027)(1.3041) + (0.3506)(1) + (0.4467)(1)}$$

$$\left. + \frac{(0.4467)(1.3041)}{(0.2027)(1.3041) + (0.3506)(1) + (0.4467)(1)}\right]\} = 1.1061$$

Análogamente

$$\ln \Gamma_1 = 0.0962 \qquad \text{y} \qquad \ln \Gamma_2 = 0.0612$$

A partir de (5-76)

$$\ln \gamma_E^R = (1)(1.1061 - 0.0) = 1.1061$$

$$\ln \gamma_H^R = (2)(0.0962 - 0.0) + 4(0.0612 - 0.0) = 0.4372$$

$$\ln \gamma_E = \ln \gamma_E^C + \ln \gamma_E^R = -0.1083 + 1.1061 = 0.9978$$

$$\gamma_E = 2.71$$

Análogamente

$$\gamma_H = 1.52.$$

Estos valores se comparan con los resultados de ejemplos anteriores para otros modelos de composición local.

	Expt.	Wilson	NRTL (constantes a partir de γ_i^∞)	UNIQUAC	UNIFAC
VE	2.348	2.35	2.563	2.436	2.71
γ_H	1.43	1.36	1.252	1.358	1.52

□

En general, tal como indicó Prausnitz,[66] la elección de la correlación (modelo) para la energía libre en exceso no es tan importante como el procedimiento utilizado para obtener los parámetros de correlación a partir de datos experimentales limitados.

5.8 Equilibrios líquido-líquido

Cuando las especies son notablemente diferentes y los coeficientes de actividad son grandes, pueden coexistir dos o más fases líquidas en equilibrio. Consideremos, por ejemplo, el sistema binario formado por metano1 (1) y ciclohexano (2) a 25°C. A partir de las medidas de Takeuchi, Nitta y Katayama,[76] las constantes de van Laar, según se determinan más adelante en el Ejemplo 5. ll, son $A_{12} = 2{,}61$ y $A_{21} = 2{,}34$, que corresponden, respectivamente, a unos coeficientes de actividad a dilución infinita de 13,6 y 10,4 obtenidos utilizando (5-34). Estos valores de A_{12} y A_{21} se pueden utilizar para construir un diagrama de equilibrio de y_1 frente a x_1 para condiciones isotérmicas. Combinando (5-21), donde $K_i = y_i/x_i$, con (5-22), se obtiene la siguiente expresión para el cálculo de y_1 a partir de x_1

$$y_1 = \frac{x_1\gamma_1 P_1^s}{x_1\gamma_1 P_1^s + x_2\gamma_2 P_2^s} \qquad (5\text{-}81)$$

Las presiones de vapor a 25°C son $P_1^s = 2{,}452$ psia (16,9 kPa) y $P_2^s = 1{,}886$ (13,0 kPa). Los coeficientes de actividad se pueden calcular a partir de la ecuación de van Laar de la Tabla 5.3. El diagrama de equilibrio que resulta se muestra en la Fig. 5.9, donde se observa que para una gran parte de la región de la fase líquida existen tres valores de y_1. Experimentalmente se encuentra que sólo existe una sola fase líquida para mezclas ricas en ciclohexano desde $x_1 = 0{,}8248$ hasta 1,0 y para

fases ricas en metano1 desde $x_1 = 0{,}0$ hasta $0{,}1291$. Debido a que la coexistente fase de vapor presenta solamente una sola composición, prevalecen dos fases líquidas coexistentes en los extremos opuestos de la línea de trazos de la Fig. 5.9. Las fases líquidas representan los límites de solubilidad de metano1 en ciclohexano y de ciclohexano en metanol.

Para dos fases líquidas que coexisten en equilibrio, a partir de (4-31) debe de cumplirse $\gamma_{iL}^{I} x_i^{I} = \gamma_{iL}^{II} x_i^{II}$. Esto permite la determinación de la región de dos fases en la Fig. 5.9 a partir de la ecuación de van Laar u otras ecuaciones adecuadas de los coeficientes de actividad para las que se conozcan las constantes. En la Fig. 5.9 se muestra también una curva de equilibrio para el mismo sistema binario a 55°C basada en los datos de Strubl et al.[68] Para esta mayor temperatura el metano1 y el ciclohexano son completamente miscibles. Los datos de Kiser, Johnson y Shetlar[69] muestran que deja de existir inestabilidad de las fases a $45{,}75^{\circ}C$, la temperatura crítica de solución. Los métodos termodinámicos rigurosos para determinar la inestabilidad de las fases y, por tanto, la existencia de dos fases líquidas en equilibrio, se basan generalmente en el cálculo de la energía libre, tal como puede verse en Prausnitz.[70]

La mayor parte de las ecuaciones empíricas y semiteóricas para los coeficientes de actividad en fase líquida que se relacionan en la Tabla 5.3 son aplicables a

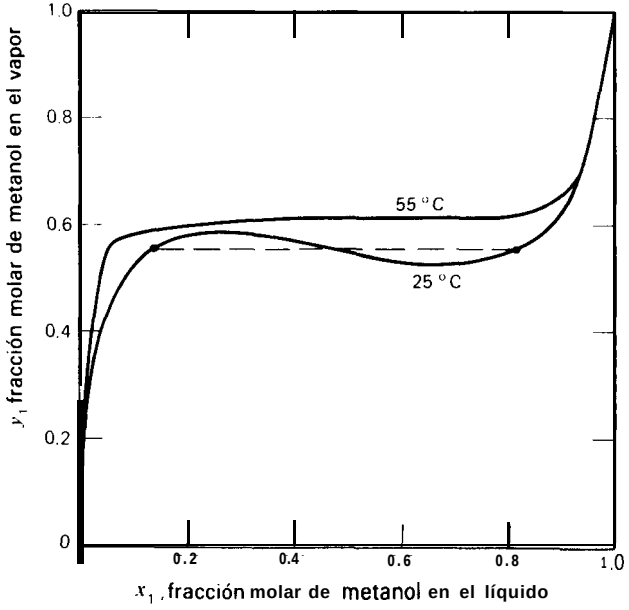


Figura 5.9 Curvas de equilibrio para los sistemas metanol-ciclohexano. [Datos de K. Strubl, V. Svoboda, R. Holub y J. Pick, *Collect. Czech. Chem. Commun*, **35**, 3004-3019 (1970).]

sistemas líquido-líquido. La ecuación de Wilson es una notable excepción. A modo de ejemplo, se tratará seguidamente la ecuación de van Laar, para considerar después brevemente las ecuaciones NRTL, UNIQUAC y UNIFAC.

Ecuación de van Laar

Partiendo de los coeficientes de actividad, que se pueden determinar a partir de (5-33), se pueden formar coeficientes de distribución con la Ec. (4-31). Para parejas parcialmente miscibles el mejor método para obtener las constantes de van Laar consiste en ajustar los datos de los coeficientes de actividad para cada especie en todo el intervalo de composición. Por ejemplo, en la Fig. 5.2*e*, la fase A (fase rica en agua) cubre el intervalo de fracción molar de agua desde 0,0 hasta 0,66 y la fase B (fase rica en n-butanol) cubre el intervalo desde 0,98 hasta l,O. Con frecuencia solamente se dispone de datos de solubilidad mutua para una pareja binaria. En este caso, las constantes de van Laar se pueden calcular directamente a partir de las ecuaciones de Carlson y Colburn,[22] combinando (5-26) con la condición de equilibrio de (4-31)

$$\frac{A_{ij}}{A_{ji}} = \frac{(x_i^{\mathrm{I}}/x_j^{\mathrm{I}} + x_i^{\mathrm{II}}/x_j^{\mathrm{II}})\left[\dfrac{\ln(x_i^{\mathrm{II}}/x_i^{\mathrm{I}})}{\ln(x_i^{\mathrm{I}}/x_i^{\mathrm{II}})}\right] - 2}{(x_i^{\mathrm{I}}/x_j^{\mathrm{I}} + x_i^{\mathrm{II}}/x_j^{\mathrm{II}}) - \dfrac{2x_i^{\mathrm{I}}x_i^{\mathrm{II}}\ln(x_i^{\mathrm{II}}/x_i^{\mathrm{I}})}{x_j^{\mathrm{I}}x_j^{\mathrm{II}}\ln(x_j^{\mathrm{I}}/x_j^{\mathrm{II}})}} \tag{5-82}$$

$$A_{ij} = \frac{\ln(x_i^{\mathrm{II}}/x_i^{\mathrm{I}})}{(1 + A_{ij}x_i^{\mathrm{I}}/A_{ji}x_j^{\mathrm{I}})^{-2} - (1 + A_{ij}x_i^{\mathrm{II}}/A_{ji}x_j^{\mathrm{II}})^{-2}} \tag{5-83}$$

Brian[71] demostró que, cuando las constantes binarias se obtienen a partir de datos de solubilidad mutua, la ecuación de van Laar se comporta bien en todo el intervalo de regiones de una sola fase y es superior a las ecuaciones de Margules y Scatchard-Hammer. Sin embargo, Joy y Kyle[72] sugieren que es preciso tener precaución en la predicción de equilibrios ternarios líquido-líquido cuando solamente una de las parejas binarias es parcialmente miscible como ocurre en el caso de la Fig. 3. ll. La predicción es particularmente difícil en la región del punto crítico. Los sistemas ternarios con dos parejas binarias parcialmente miscibles, como los de la Fig. 3.18*b*, se pueden predecir razonablemente bien.

Ejemplo 5.11 Los datos experimentales del equilibrio líquido-líquido del sistema metanol(1)-ciclohexano(2)-ciclopentano(3) a 25°C fueron determinados por Takeuchi, Nitta y Katayama.[67] Utilícese la ecuación de van Laar para predecir los coeficientes de distribución ti-

quido-líquido para las siguientes fases en equilibrio. Obsérvese que solamente el metano1 y el ciclohexano forman una pareja parcialmente miscible.

	I. Fase rica en metanol	II. Fase rica en ciclohexano
x_1	0.7615	0.1737
x_2	0.1499	0.5402
x_3	0.0886	0.2861

Solución. Supóngase que el ciclohexano y el ciclopentano forman una solución ideal.* Por tanto, $A_{23} = A_{32} = 0$. Los datos de solubilidad mutua para el sistema metanol-ciclohexano a 25°C, tomados de Takeuchi, Nitta y Katayama,[67] son

	I. Fase rica en metanol	II. Fase rica en ciclohexano
x_1	0.8248	0.1291
x_2	0.1752	0.8709

Estos datos de solubilidades mutuas binarias pueden utilizarse en (5-82) y (5-83) para predecir las constantes binarias de van Laar,

$$\frac{A_{12}}{A_{21}} = \frac{(0.8248/0.1752 + 0.1291/0.8709)\left[\frac{\ln(0.1291/0.8248)}{\ln(0.1752/0.8709)}\right] - 2}{(0.8248/0.1752 + 0.1291/0.8709) - \frac{2(0.8248)(0.1291)\ln(0.1291/0.8248)}{(0.1752)(0.8709)\ln(0.1752/0.8709)}} = 1.115$$

$$A_{12} = \frac{\ln(0.1291/0.8248)}{[1 + 1.115(0.8248/0.1752)]^{-2} - [1 + 1.115(0.1291/0.8709)]^{-2}} = 2.61$$

$$A_{21} = \frac{A_{12}}{(A_{12}/A_{21})} = \frac{2.61}{1.115} = 2.34$$

Para la tercera pareja binaria, metanol (1) y ciclohexano (3), Kiser, Johnson y Shetlar[69] encontraron una temperatura crítica de solución de 16,6°C con $x_3 = 0{,}58$. Por tanto, $x_1^{\mathrm{I}} = x_1^{\mathrm{II}} = 0{,}42$ y $x_3^{\mathrm{I}} = x_3^{\mathrm{II}} = 0{,}58$. En estas condiciones (5-82) y (5-83) se hacen indeterminadas. Sin embargo, aplicando las condiciones de inestabilidad de la fase incipiente, según Hildebrand y Scott,[73] se llega a expresiones

$$x_i^{\mathrm{I}} \xrightarrow{\text{Lim}} x_i^{\mathrm{II}} \quad \left(\frac{A_{ij}}{A_{ji}}\right) = \frac{1 - (x_i^{\mathrm{I}})^2}{2x_i^{\mathrm{I}} - (x_i^{\mathrm{I}})^2} \tag{5-84}$$

$$x_i^{\mathrm{I}} \xrightarrow{\text{Lim}} x_i^{\mathrm{II}} \quad A_{ij} = \frac{13.50(1 - x_i^{\mathrm{I}})^2}{(2 - x_i^{\mathrm{II}})^2[1 - (x_i^{\mathrm{I}})]^2} \tag{5-85}$$

* Alternativamente, podría aplicarse la teoría modificada de soluciones regulares.

A partir de (5-86)* a 16,6°C

$$A_{13} = \frac{13.50(1 - 0.42)^2}{(2 - 0.42)^2[1 - (0.42)^2]} = 2.209$$

Aplicando (5-84)*

$$\frac{A_{13}}{A_{31}} = \frac{1 - (0.42)^2}{2(0.42) - (0.42)^2} = 1.241$$

$$A_{31} = \frac{A_{13}}{(A_{13}/A_{31})} = \frac{2.209}{1.241} = 1.780$$

Suponiendo que las constantes de van Laar varían con la temperatura según (5-31). para 25°C se obtiene

$$A_{13} = 2.209\left(\frac{289.75}{298.15}\right) = 2.147$$

$$A_{31} = 1.780\left(\frac{289.75}{298.15}\right) = 1.730$$

En resumen, las constantes binarias a 25°C son

$A_{12} = 2.61$ $A_{13} = 2.147$ $A_{23} = 0.0$

$A_{21} = 2.34$ $A_{31} = 1.730$ $A_{32} = 0.0$

Para un sistema ternario los coeficientes de actividad de cada especie en cada una de las fases líquidas se calculan a partir de (5-33) para obtener las composiciones de las fases de igual forma que en el Ejemplo 5.5. Los resultados son

$\gamma_1^{I} = 1.118$ $\gamma_2^{I} = 4.713$ $\gamma_3^{I} = 3.467$

$\gamma_1^{II} = 5.103$ $\gamma_2^{II} = 1.233$ $\gamma_3^{II} = 1.271$

Para el metanol, utilizando datos experimentales,

$$(K_{D_1})_{expt} = \frac{x_1^{I}}{x_1^{II}} = \frac{0.7615}{0.1737} = 4.384$$

Utilizando los coeficientes de actividad obtenidos a partir de las ecuaciones de van Laar

$$(K_{D_1})_{van\ Laar} = \frac{\gamma_1^{II}}{\gamma_1^{I}} = \frac{5.103}{1.118} = 4.565$$

* Para un sistema simétrico como el de la Fig. 5.2*a*, las constantes de van Laar para las condiciones incipientes de inestabilidad de las fases ($x_i^{I} = 0,5$) son $A_{ij} = A_{ji} = 2,0$.

Los cálculos para el ciclohexano y el ciclopentano se realizan en forma análoga. Los resultados son

	K_D		
Especie	Experimental	van Laar	% Desviación
Metanol	4.384	4.565	4.12
Ciclohexano	0.2775	0.2583	6.92
Ciclopentano	0.3097	0.3666	18.37

Las correspondientes selectividades relativas del metanol para el ciclopentano con relación al ciclohexano se calculan a partir de (l-8)

$$(\beta_{3,2})_{\text{expt}} = \frac{0.3097}{0.2775} = 1.116$$

$$(\beta_{3,2})_{\text{predicción}} = \frac{0.3666}{0.2583} = 1.419$$

lo cual representa una desviación del 27,2%, que es muy considerable.

c l

Ecuación NRTL

La aplicabilidad de (5-58) al equilibrio de sistemas líquido-líquido fue estudiada por Renon y Prausnitz,[51,51] Joy y Kyle,[72] Mertl,[54] Guffey y Wehe,.[74] Marina y Tassios[55] y Tsuboka y Katayama.[56] Tales estudios demuestran que, en general, la ecuación NRTL es superior a las ecuaciones de van Laar y de Margules. Los sistemas multicomponentes en los que solamente interviene una pareja binaria completamente miscible pueden predecirse bastante bien cuando las constantes α_{ij} se toman de acuerdo con las reglas de Renon y Prausnitz y los parámetros de interacción binaria ($g_{ij} - g_{jj}$) y ($g_{ji} - g_{ii}$) se calculan a partir de datos de solubilidad mutua para las parejas binarias parcialmente miscibles. Sin embargo, para sistemas multicomponentes en los que interviene más de una pareja binaria completamente miscible, las predicciones del equilibrio líquido-líquido, especialmente en la región del punto crítico, son sensibles a los valores de α_{ij}, donde i y j representan las especies de las parejas binarias parcialmente miscibles. Por consiguiente, Renon et al." recomiendan utilizar datos ternarios para fijar los valores de α_{ij}. Mertl,[54] sin embargo, sugirió la evaluación simultánea de todos los conjuntos de los tres parámetros NRTL a partir de datos binarios consistentes en solubilidades mutuas y un punto del equilibrio líquido-vapor tomado en el intervalo de composición media. En cualquier

caso, para el equilibrio líquido-líquido, la ecuación NRTL debe tratarse como una ecuación de tres parámetros y no de dos parámetros efectivos.

Heidemann y Mandhane[75] y Katayama, Kato y Yasuda[76] encontraron que en algunos casos aparecen complicaciones cuando se utiliza la ecuación NRTL. El problema más serio consiste en la predicción de múltiples intervalos de solubilidad. Por ejemplo, Heidemann y Mandhane citan el caso del sistema acetato de *n*-butilo (1)-agua (2). Las solubilidades mutuas experimentales son $x_1^{I} = 0{,}004564$ y $x_1^{II} = 0{,}93514$. Los parámetros NRTL calculados a partir de datos de equilibrio fueron $\alpha_{12} = 0{,}391965$, $\tau_{12} = 3{,}00498$ y $\tau_{21} = 4{,}69071$. Sin embargo, para estos tres parámetros existen otros dos conjuntos de solubilidades mutuas que cumplen las condiciones de equilibrio $\gamma_1^{I}x_1^{I} = \gamma_1^{II}x_1^{II}$ y $\gamma_2^{I}x_2^{I} = \gamma_2^{II}x_2^{II}$, que son

$$x_1^{I} = 0.004557 \qquad x_1^{II} = 0.59198$$

y

$$x_1^{I} = 0.59825 \qquad x_1^{II} = 0.93577$$

La existencia de múltiples zonas de solubilidad se detecta siguiendo el procedimiento desarrollado por Heidemann y Mandhane, que comprende la búsqueda de un conjunto alternativo de parámetros NRTL que no predigan tales multiplicidades de solubilidades mutuas.

Ecuaciones UNIQUAC y UNIFAC

Los dos parámetros ajustables UNIQUAC $(u_{ij} - u_{jj})$ y $(u_{ji} - u_{ii})$ de la Ec. (5-71) pueden obtenerse a partir de datos de solubilidad mutua para cada pareja binaria parcialmente miscible. A este respecto, la ecuación UNIQUAC presenta una ventaja sobre la ecuación NRTL de dos parámetros. Los parámetros para parejas binarias miscibles pueden obtenerse en la forma habitual ajustando uno o varios datos puntuales del equilibrio líquido-vapor, una pareja de coeficientes de actividad a dilución infinita, o la condición azeotrópica. La predicción del equilibrio líquido-líquido ternario a partir de datos binarios es razonablemente buena, aún para sistemas que contienen solamente una pareja binaria parcialmente miscible (l-2). Para un sistema ternario con punto crítico, Abrams y Prausnitz[18] recomiendan que no se obtengan los seis parámetros por correlación cuando se dispone de datos experimentales ternarios. En este sentido sugieren que, para una mejor estimación, deben seleccionarse los parámetros para las dos parejas binarias miscibles (l-3 y 2-3) de forma que reproduzcan, dentro de la incertidumbre experimental, los datos del equilibrio binario líquido-vapor y, simultáneamente, se cumpla el coeficiente de distribución límite líquido-líquido $(K_D)_3 = (\gamma_3^{\infty})^{II}/(\gamma_3^{\infty})^{I}$ para los datos ternarios.

Cuando se dispone de datos experimentales exactos para una pareja binaria a diferentes temperaturas y condiciones de equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido,

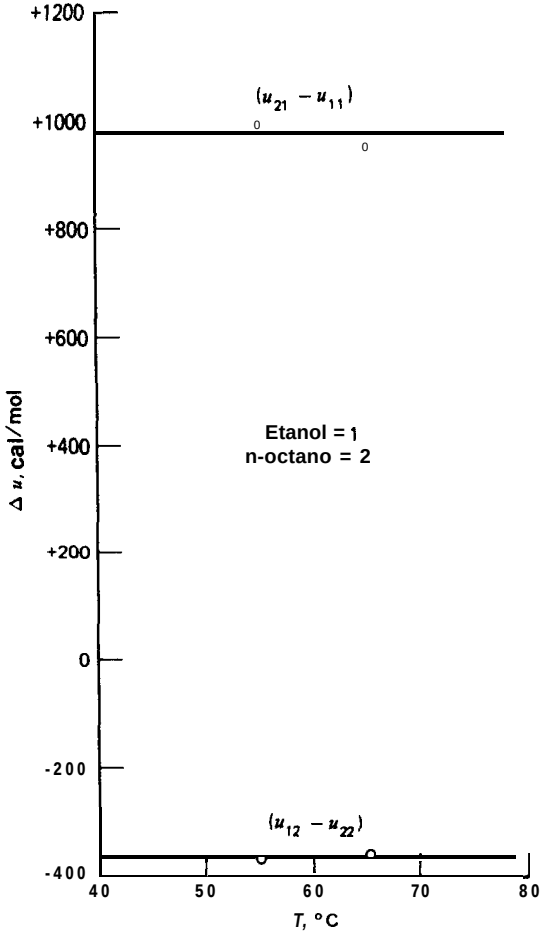


Figura 5.10 Variación con la temperatura de los parámetros binarios UNIQUAC para el sistema etanol-n-octano.

los mejores valores para los parámetros UNIQUAC de interacción binaria se ajustan a una función lineal de la temperatura. Con frecuencia las variaciones son pequeñas para moderados intervalos de temperatura, tal como se observa en la Fig. 5.10 para el sistema etanol-n-octano bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor.

Aun cuando no permite una predicción cuantitativa del equilibrio líquido-líquido como en el caso de la ecuación UNIQUAC, el método UNIFAC puede utilizarse para estimar el orden de magnitud en ausencia de datos experimentales. El método UNIFAC resulta casi siempre satisfactorio para predecir si se formarán o

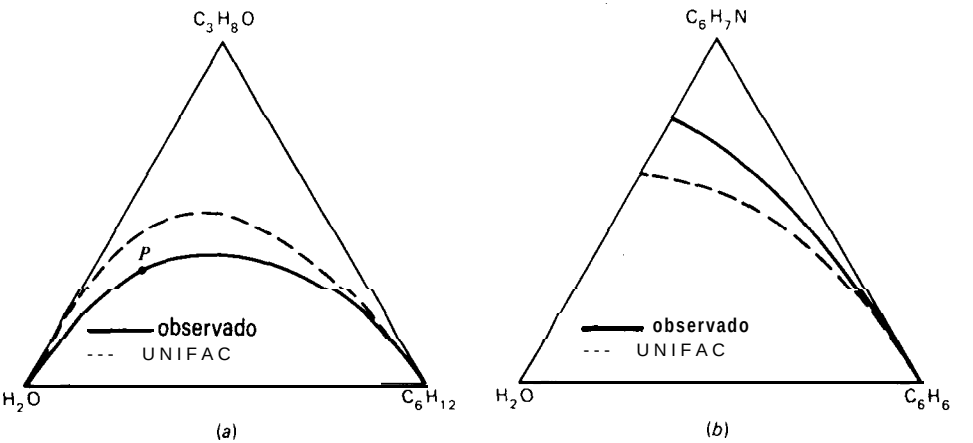


Figura 5.11 Comparación de las predicciones UNIFAC del equilibrio líquido-líquido con los datos experimentales para dos sistemas ternarios. (a) Sistema tipo I, agua-ciclohexano-2-propanol. P = punto crítico. (b) Sistema tipo II, agua-benceno-anilina. (Tomado de A. Fredenslund, J. Gmehling y P. Rasmussen, *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC. A Group Contriburion Method,* Elsevier, Amsterdam, 1977.)

no dos fases líquidas. Fredenslund et al.[65] presentan comparaciones de los datos experimentales con las predicciones del método UNIFAC para diversos sistemas ternarios. En la Fig. 5.11 se muestran dos de tales comparaciones.

Referencias bibliográficas

1. Prausnitz, J. M., W. C. Edmister, and K. C. Chao, *AIChE J.*, *6*, 214–219 (1960).
2. Hildebrand, J. H., J. M. Prausnitz. and R. L. Scott, ***Regular*** *and Related Solutions,* Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1970.
3. Chao, K. C., and J. D. Seader, *AIChE* J., 7, 598-605 (1961).
4. Perry, R. H., and C. H. Chilton, Eds, *Chemical Engineers' Handbook,* 5th ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1973, 4–64.
5. Robinson, R. L., and K. C. Chao, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 10, 221-229 (1971).
6. Yerazunis, S., J. D. Plowright, and F. M. Smola, *AIChE J.*, **10**, 660–665 (1964).
7. Hermsen, R. W., and J. M. Prausnitz, *Chem. Eng. Sci.. 18,* 485–494 (1963).
8. Pitzer, K. S., D. Z. Lippman, R. F. Curl, Jr., C. M. Huggins, and D. E. Petersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 3433-3440 (1955).
9. Grayson, H. G., and C. W. Streed, Paper 20–P07, Sixth World Petroleum Conference, Frankfurt, June, 1963.
10. Lenoir, J. M., and C. R. Koppany,

Hydrocarbon Processing, **46**(11), 249-252 (1967).

11. Glanville, J. W., B. H. Sage. and W. N. Lacey, *Ind. Eng. Chem., 42.* 508–513 (1950).

12. Edmister, W. C., C. L. Persyn, and J. H. Erbar, "Enthalpies of Hydrocarbon Mixtures in Coexisting Vapor-Liquid States." paper presented at 42nd Annual Convention of NGPA, Houston, Texas. March 20–22, 1963.

13. Yarborough, L., and W. C. Edmister, *AIChE J.,* **11,** 492–497 (1965).

14. Waterman, W. W., and J. P. Frazier, *Hydrocarbon Processing, 44.* 155–*160* (1965).

15. Lo, C., *AIChE J.*, **18.866867 (1972).**

16. Ewell, R. H., J. M. Harrison. and L. Berg, *Ind. Eng. Chem., 36, 871-875* (1944).

17. Butler, J. A. V., D. W. Thomson, and W. H. Maclennan. *J. Chem. Soc., Part I,* 674–686 (1933).

18. Abrams, D. S., and J. M. Prausnitz, *AIChE J., 21,* 116–128 *(1975).*

19. Van Ness, H. C., C. A. Soczek, and N. K. Kochar, *J. Chem. Eng. Data,* **12, 346351** (1967).

20. van Laar, J. J.. *Z. Phys. Chem., 83.* 599-608 (1913).

21. Wohl, K., *Trans. AIChE, 42.* 215–249 (1946).

22. Carlson, H. C., and A. P. Colburn, *Ind. Eng. Chem., 34,* 581-589 (1942).

23. Null, H. R., *Phase Equilibrium in Process Design.* Interscience Publishers, Inc., New York, 1970, 54-61.

24. Hála, E., I. Wichterle. J. Polák, and T. Boublik, *Vapour-Liquid Equilibrium Data at Normal Pressures.* Pergammon Press, Oxford, 1968.

25. Holmes, M. J., and M. Van Winkle, *Ind. Eng. Chem.,* **62(1),** *21-31 (1970).*

26. Perry, R. H.. and C. H. Chilton, Eds, *Chemical Engineers' Handbook, 5th* ed., McGraw–Hill Book Co., New York, 1973, 2-72 to 2-74.

27. Null, H. R., *Phase Equilibrium in Process Design,* Interscience Publishers, Inc., New York, 1970, 117–124.

28. Dunn. C. L., R. W. Millar. G. J. Pierotti. R. N. Shiras, and M. Souders. Jr., *Trans. AIChE,* **41,** 631–644 (1945).

29. Tassios, D. P., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.,* **11, 43-46** (1972).

30. Drickamer, H. G., G. G. Brown, and R. R. White, *Trans. AIChE,* **41,** 555–605 (1945).

31. Sinor, J. E., and J. H. Weber. *J. Chem. Eng. Data,* **5**, *243-247* (1960).

32. Orye, R. V., and J. M. Prausnitz. *Ind. Eng. Chem.,* **57(5), 18–26** (1965).

33. Wilson, G. M., *J. Amer. Chem. Soc., 86.* 127–130 (1964).

34. Cukor, P. M., and J. M. Prausnitz. *Instn. C'hem. Eng. Symp. Ser. No.* 32. Instn. Chem. Engrs., London, 3, 88 (1969).

35. Hála, E., *Collect. Czech. C'hem. Commun., 37,* 2817-2819 (1972).

36. Brinkman, N. D., L. C. Tao, and J. H. Weber, *Ind. Eng. Chem.. Fundam.*, **13**, 156–157 (1974).

37. Hudson. J. W., and M. Van Winkle, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 9, 466-472 (1970).*

38. Gmehling, J., and U. Onken, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection," *DECHEMA Chemistry Data Series,* **1–8**, Frankfurt (1977–1979).

39. Hirata, M., S. Ohe, and K. Nagahama, *Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria*, Elsevier. Amsterdam, 1975.

40. Nagata, I., *J. Chem. Eng. Japan, 6,* 18–30 (1973).

41. Prausnitz, J. M., C. A. Eckert, R. V. Orye, and J. P. O'Connell, *Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibrio,* Prentice–Hall, Inc.. Englewood Cliffs, N.J., 1967, Appendix A.

42. Null, H. R., *Phase Equilibrium in Process Design,* Interscience Publishers, Inc., New York, 1970, 147–151.

43. Tassios, D., *AIChE J.*, 17, 1367–1371 (1971).

44. Schreiber, L. B., and C. A. Eckert, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.,* **10**, *572-576 (197* 1).

45. Duran, J. L., and S. Kaliaguine, *Can. J. Chem. Eng.,* **49**, 278–281 *(1971).*

46. Tai, T. B., R. S. Ramalho, and S. Kaliaguine, *Can. J. Chem. Eng.,* **50**, 771-776 (1972).

47. Jones, H. K. D., and B. C. Y. Lu, *J. Chem. Eng. Data,* **11, 488-492 (1966).**

48. Smith, V. C., and R. L. Robinson, Jr., *J. Chem. Eng. Dala, 15,* 391-395 (1970).

49. Nagata, I., and T. Yamada, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.,* **11**, 574-578 (1972).

50. Hiranuma, M., *J. Chem. Eng. Japan,* 8, 162–163 (1957).

51. Renon, H., and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, 14, 135-144 **(1968).**

52. Renon, H., and J. M. Prausnitz, *Znd. Eng. Chem., Process Des. Develop.,* **8, 413–419 (1969).**

53. Larson, C. D., and D. P. Tassios, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.,* **11, 35-38 (1972).**

54. Mertl, I., *Collect. Czech. Chem. Commun., 37,* 375–411 (1972).

55. Marina, **J. M.,** and D. P. Tassios, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 12,* 67–71 (1973).

56. Tsuboka, T., and T. Katayama, *J. Chem. Eng. Japan, 8, 181-187* (1975).

57. Renon, **H.,** L. Asselineau, G. Cohen, and C. Raimbault, *Calculsur Ordinateur des Equilibres Liquide-Vapeur et Liquide-Liquide,* Technip, Paris, 1971.

58. Bruin, S., and J. M. Prausnitz, *fnd. Eng. Chem., Process Des. Develop.,* **10**, 562-572 (1971).

59. Prausnitz, J. M.. et al., "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid, and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J.. 1980.

60. Fredenslund, A., J. Gmehling, M. L. Michelsen, P. Rasmussen, and J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.,* **16, 450-462 (1977).**

61. Abrams, D. S., Ph.D. thesis in chemical engineering, University of California, Berkeley, 1974.

62. Wilson, G. M., and C. H. Deal, *Znd. Eng. Chem., Fundam.,* **1, 20-23 (1962).**

63. Derr, E. L., and C. H. Deal, *Instn. Chem. Eng. Symp. Ser. No. 32,* Instn. Chem. Engrs., London, 3, 40-51 (1969).

64. Fredenslund, A., R. **L.** Jones, and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **21, 1086** 1099 (1975).

65. Fredenslund, A., J. Gmehling, and P. Rasmussen, *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC, A Group Contribution Method,* Elsevier, Amsterdam, 1977.

66. Prausnitz, J. M., "Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry, Estimation and Correlation," in T. S. Storvick and S. 1. Sandler, Eds, *ACS Symp. Series 60,* 1977, 43.

67. Takeuchi, S., T. Nitta, and T. Katayama, *J. Chem. Eng. Japan, 8,* 248–250 (1975).

68. Strubl, K., V. Svoboda, R. Holub, and J. Pick, Collect. *Czech. Chem. Commun., 35,* 3004-3019 (1970).

69. Kiser, R. W., G. D. Johnson, and M. D. Shetlar, *J. Chem. Eng. Data, 6,* 338-341 (1961).

70. Prausnitz, J. M., *Molecular Thermodynamics* of *Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1969.

71. Brian, P. L. T., *Ind. Eng. Chem., Fundam., 4,* 100-101 (1965).

72. Joy, D. S., and B. *G.* Kyle, *AIChE* J., 15, 298-300 (1969).

73. Hildebrand, J. H., and R. L. Scott, *The Solubility* of *Nonelectrolytes,* 3rd ed., Reinhold Publishing Corporation, New York, 1950.

74. Guffey, C. G., and A. H. Wehe, *AIChE J., 18, 913-922 (1972).*

75. Heidemann, R. A., and J. M. Mandhane, *Chem. Eng. Sci., 28,* 1213–1221 (1973).

76. Katayama, T., M. Kato, and M. Yasuda, *J. Chem. Eng. Japan, 6,* 357–359 (1973).

Problemas

5.1 Para las condiciones del Ejemplo 5.2, calcúlense γ_{iL}, ν_{iL}^{o}, ϕ_{iV} y K_i para el propano. ¿Cuál es la desviación con respecto al valor experimental de K_i?

5.2 Dedúzcase la Ec. (5-19).

5.3 Dedúzcase la Ec. (5-7).

5.4 Para las condiciones del Problema 4.31:

(a) Calcúlense los coeficientes de actividad utilizando la teoría de soluciones regulares con la corrección de Flory-Huggins.
(b) Calcúlense los valores de *K* utilizando la correlación C-S y compárense con los valores experimentales.
(c) Calcúlese la entalpía de la fase líquida, en kilojulios por kmol, a partir de (5-14).
(d) Calcúlese el volumen específico de la fase líquida, en metros cúbicos por kmol, a partir de (5-19).

5.5 Repítase el Problema 4.19 utilizando la correlación de Chao-Seader.

5.6 Chao [Tesis doctoral, Universidad de Wisconsin (1956)] obtuvo los siguientes datos del equilibrio líquido-vapor para el sistema benceno-ciclohexano a 1 atm

T, °C	$x_{benceno}$	$y_{benceno}$	$\gamma_{benceno}$	$\gamma_{ciclohexano}$
19.7	0.088	0.113	1.300	1.003
79.1	0.156	0.190	1.256	1.008
78.5	0.231	0.268	1.219	1.019
78.0	0.308	0.343	1.189	1.032
77.7	0.400	0.422	1.136	1.056
77.6	0.470	0.482	1.108	1.075
77.6	0.545	0.544	1.079	1.102
77.6	0.625	0.612	1.058	1.138
77.8	0.701	0.678	1.039	1.178
78.0	0.757	0.727	1.025	1.221
78.3	0.822	0.791	1.018	1.263
78.9	0.891	0.863	1.005	1.328
79.5	0.953	0.938	1.003	1.369

Obsérvese que se forma un azeótropo para 77,6°C.

(a) Utilícense los datos para calcular y representar gráficamente la volatilidad relativa del benceno con respecto al ciclohexano frente a la composición de benceno en la fase líquida.

(b) Utilícese la correlación de Chao-Seader para predecir α y represéntense las predicciones sobre la gráfica del apartado (a). ¿Predice el azeótropo la correlación de Chao-Seader?

5.7 Hermsen y Prausnitz [*Chem. Eng. Sci.*, 18,485 (1963)] demostraron que la mezcla benceno-ciclopentano no forma una solución regular. Confírmese este hecho calculando los coeficientes de actividad en fase líquida para este sistema a 35°C, en todo el intervalo de composición, a partir de la teoría de soluciones regulares, con y sin la corrección de Flory-Huggins, y prepare un gráfico de sus resultados análogo al de la Fig. 5.1,' comparando con los siguientes valores experimentales de Hermsen y Prausnitz.

$x_{benceno}$	$\gamma_{benceno}$	$\gamma_{ciclopentano}$
0.0	1.5541	1.0000
0.1	1.4218	1.0047
0.2	1.3150	1.0186
0.3	1.2294	1.0416
0.4	1.1611	1.0742
0.5	1.1075	1.1165
0.6	1.0664	1.1693
0.7	1.0362	1.2333
0.8	1.0157	1.3096
0.9	1.0038	1.3993
1.0	1.0000	1.5044

5.8 Utilícese la correlación C-S para predecir el volumen molar de una mezcla líquida equimolar de benceno y n-heptano a 25°C. Compare su resultado con el que se obtiene a partir de la siguiente forma de la Ec. (5-18)

$$v_L = v_L^E + \sum_{i=1}^{C} x_i v_{iL}$$

donde los valores de v_{iL} están tomados del Apéndice I y el valor de v_L^E se toma como $0{,}57\ \text{cm}^3/\text{mol}$ [*Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **11, 387** (1972)].

5.9 A -175°F y 25 psia los valores de K experimentales para metano y propano en una mezcla binaria son 8,3 y 0,0066, respectivamente. Suponiendo que el vapor forma una solución ideal, estímense los coeficientes de actividad en fase líquida del metano y el propano. No se supone que la fase gaseosa sigue la ley de los gases ideales. A -175°F las presiones de vapor del metano y el propano son 220 y 0,097 psia, respectivamente.

5.10 Utilícese la Ec. (5-23) con la teoría de soluciones regulares para predecir los valores de K para el sistema n-octano-etilbenceno a 270,3°F y 1 atm con composiciones experimentales $x_{C_8} = 0{,}201$ y $y_{C_8} = 0{,}275$ [*Ind.* Eng. *Chem.*, ***47,*** 293 (1955)]. Compare sus resultados con los valores experimentales obtenidos a partir de las composiciones experimentales.

5.11 Demuéstrese que la ecuación de van Laar no puede predecir curvas de coeficientes de actividad con máximos del tipo que se muestran en la Fig. 5.2*c*.

5.12 A partir de los coeficientes de actividad a dilución infinita que se dan en el Problema 5.7 para el sistema benceno-ciclopentano, calcúlense las constantes de la ecuación de van Laar. Con estas constantes, utilícese la ecuación de van Laar para calcular los coeficientes de actividad en todo el intervalo de composición y compárense, en una gráfica como la de la Fig. 5.1, con los puntos experimentales del Problema 5.7.

5.13 A partir de la composición azeotrópica para el sistema benceno-ciclohexano del Problema 5.6, calcúlense las constantes de la ecuación de van Laar. Con estas constantes, utilícese la ecuación de van Laar para calcular los coeficientes de actividad en todo el intervalo de composición y compárense, en una gráfica como la de la Fig. 5.1, con los datos experimentales del Problema 5.6.

5.14 Según Hála et al.,[24] las constantes de van Laar para el sistema *n*-hexano(1)-benceno(2), para aproximadamente 70°C, son $A_{12} = 0{,}6226$ y $A_{21} = 0{,}2970$.

(a) Predíganse las constantes de van Laar a 25°C.

(b) Predígase la entalpía en exceso a 25°C en todo el intervalo de composición y compare sus valor-s con los siguientes experimentales de Jones y Lu [*J. Chem. Eng. Data,* **11**, *488* (1966)]

x_2	H^E, cal/mol	x_2	H^E, cal/mol
0.1519	102.9	0.6497	205.2
0.2136	129.8	0.6957	196.1
0.3575	185.5	0.7211	189.3
0.4678	209.7	0.8075	155.3
0.5242	213.5	0.9157	82.8
0.6427	207.5		

5.15 A 45°C, las constantes de van Laar para dos de las parejas del sistema ternario ***n*-hexano(1)-isohexano(2)-metanol(3)** son: $A_{13} = 2{,}35$, $A_{31} = 2{,}36$, $A_{23} = 2{,}14$ y $A_{32} = 2{,}22$. Supóngase que los dos isómeros del hexano forman una solución ideal. Utilícese la **Ec. (5-33)**, la forma multicomponente de la ecuación de van Laar, para predecir los coeficientes de actividad en fase líquida de una mezcla equimolar de los tres componentes a 45°C. Es posible que la aplicación de la ecuación de **van Laar** para este sistema pueda conducir a la predicción errónea de dos fases líquidas.

5.16 Las constantes de Wilson para el sistema etanol(1)-benceno(2) a 45°C son: $\Lambda_{12} = 0{,}124$ y $\Lambda_{21} = 0{,}532$. Utilícense estas constantes con la ecuación de Wilson para predecir los coeficientes de actividad en fase líquida del sistema en todo el intervalo de composición y compárense en una gráfica como la de la Fig. 5.5 con los siguientes resultados experimentales **[*Aust. J. Chem.*, *7, 264* (1954)]**.

x_1	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$
0.0374	2.0937	0.0220
0.0972	1.6153	0.0519
0.3141	0.7090	0.2599
0.5199	0.3136	0.5392
0.7087	0.1079	0.8645
0.9193	0.0002	1.3177
0.9591	-0.0077	1.3999

5.17 A 1 atm **(101,3 kPa)**, el sistema **acetona(1)-cloroformo(2)** presenta desviaciones negativas de la ley de Raoult y un azeótropo de temperatura de ebullición máxima. Calcúlense las constantes Λ_{12} y Λ_{21} de la ecuación de Wilson para este sistema a partir de los datos que se dan a continuación.

(a) Los coeficientes de actividad a dilución infinita $\gamma_1^\infty = 0{,}37$ y $\gamma_2^\infty = 0{,}46$

(b) La composición azeotrópica $x_1 = 0{,}345$ a **64,5°C**.

A partir de los resultados del apartado (a), utilícese la ecuación de Wilson para predecir los coeficientes de actividad en todo el intervalo de composición y represéntense los valores en una gráfica como la de la Fig. 5.5. Repítanse los cálculos y la gráfica utilizando los resultados del apartado (b). Compárense las dos series de predicciones.

Utilícense los resultados del apartado (b) para predecir y representar las curvas de equilibrio y-x y ***T*-*y*-*x*** para este sistema a 1 atm.

5.18 Para el sistema metil-etil-cetona **(*MEK*)-*n*-hexano(*H*)** a 60°C, el coeficiente de actividad a dilución infinita γ_{MEK}^∞, medido por **cromatografía** de gases, es **3,8**.

(a) Predígase γ_H^∞, así como las curvas de γ_{MEK}, γ_H en función de la composición, por la modificación de la ecuación de Wilson de un solo parámetro.

(b) Compárense las predicciones con los datos experimentales **[*J. Chem. Eng. Data.*, 12, 319 (1967)]**.

(c) Utilice sus predicciones para calcular y representar las curvas de equilibrio y-x y *T*-*y*-*x* para este sistema a 1 atm.

5.19 Para el sistema etanol(1)-benceno(2) las constantes de Wilson a 45°C son: $\Lambda_{12} = 0{,}124$ y $\Lambda_{21} = 0{,}523$.

(a) Predíganse las constantes de Wilson a 25°C.
(b) Predígase la entalpía en exceso a 25°C en todo el intervalo de composición y compare sus valores en una gráfica de H^E frente a x_1 con los siguientes valores experimentales **[*J. Chem. Eng. Data., 11, 480* (1966)]**.

x_1	H^E, cal/mol
0.0250	75.2
0.0586	112.0
0.1615	190.0
0.2673	216.5
0.4668	197.0
0.5602	168.4
0.7074	114.8
0.9058	37.8

5.20 Los coeficientes de actividad a dilución infinita para el sistema acetato de metilo(1)-metanol(2) a 50°C, tomados de la bibliografía **[*Ind. Eng. Chem., Process Des. Develp.,* 10, 573 (1971)]**, son $\gamma_1^\infty = 2{,}79$ y $\gamma_2^\infty = 3{,}02$. Utilizando un valor de $\alpha_{ji} = 0{,}30$, predíganse los valores de τ_{12} y τ_{21} en la ecuación NRTL. Compare sus resultados con los valores de la bibliografía $\tau_{12} = 0{,}5450$ *y* $\tau_{21} = 0{,}5819$ ***[Collect. Czech. Chem. Commun.,*** 37, 375 (1972)].

5.21 Las constantes NRTL para el sistema cloroformo(1)-metanol(2) a 1 atm (53,5 a 63,0°C) son $\alpha_{12} = 0{,}30$, $\tau_{12} = 2{,}1416$ *y* $\tau_{21} = -0{,}1998$ **[*Collect. Czech. Chem. Commun., 37, 375* (1972)]**. Utilícese la ecuación NRTL con estas constantes para predecir y construir una gráfica de las curvas de equilibrio a-x, y-x, y T-y-x a 1 atm. Compare sus resultados con los siguientes datos experimentales **[*J. Chem. Eng. Data, 7, 367* (1962)]**.

x_1	y_1	T, °C	
0.0400	0.1020	63.0	
0.0950	0.2150	60.9	
0.1960	0.3780	57.8	
0.2870	0.4720	55.9	
0.4250	0.5640	54.3	
0.65	0.65	53.5	(azeótropo)
0.7970	0.7010	53.9	
0.9040	0.7680	55.2	
0.9700	0.8750	57.9	

5.22 Los parámetros UNIQUAC para el sistema acetona(l)-agua(2) a 1 atm son $(u_{21} - u_{11}) = -120{,}2$ cal/mol, $(u_{12} - u_{22}) = 609{,}1$ cal/mol, $r_1 = 2{,}57$, $r_2 = 0{,}92$, $q_1 = 2{,}34$ y $q_2 = 1{,}40$ [tabulaciones de J. M. Prausnitz tomadas de A. 0. Lau (1975)]. Utilícense estos parámetros con la ecuación UNIQUAC para predecir y representar las curvas

(y-x, y-x, y T-y-x para el equilibrio a 1 atm. Compare sus resultados con los siguientes datos experimentales [*Ind. Eng. Chem., 37, 299* (1945)].

XI	y_1	T, °C
0.01	0.325	X9.6
0.036	0.564	79.4
0.074	0.734	6X.3
0.175	0.800	63.1
0.259	0.831	61.1
0.317	0.840	60.5
0.505	0.849	59.9
0.671	0.868	59.0
0.804	0.902	58.1
0.899	0.938	57.4

5.23 Para el sistema tetracloruro de carbono(l)-n-propanol(2) tiene lugar una condición azeotrópica para $x_1 = y_1 = 0{,}75$, $T = 72{,}8°C$ y $P = 1$ atm. Predíganse las constantes $(u_{21} - u_{11})$ y $(u_{12} - u_{22})$ de la ecuación UNIQUAC, si $r_1 = 3{,}45$, $r_2 = 2{,}57$, $q_1 = 2{,}91$ y $q_2 = 3{,}20$. Compare sus predicciones con los siguientes valores obtenidos ajustando los datos en todo el intervalo de composición: $(u_{21} - u_{11}) = -496{,}8$ cal/mol y $(u_{12} - u_{22}) = 992{,}0$ cal/mol. [tabulaciones de J. M. Prausnitz tomadas de 0. A. Lau (1975)].

5.24 A 20°C, estímense por el método UNIFAC los coeficientes de actividad en fase liquida, la composición del vapor en equilibrio, y la presión total para soluciones líquidas de 25 moles % de los siguientes hidrocarburos en etanol:

(a) n-Pentano
(b) n-Hexano
(c) n-Heptano
(d) n-Octano

Los parámetros de contribución de grupos que se necesitan se dan en el Ejemplo 5.10.

5.25 Para el sistema binario etanol(I)-isooctano(2) a 50°C

$$\gamma_1^{\infty} = 21.17$$
$$\gamma_2^{\infty} = 9.84$$

Calcúlense las constantes:

(a) A_{12} y A_{21} de las ecuaciones de van Laar
(b) Λ_{12} y Λ_{21} de las ecuaciones de Wilson
(c) Utilizando estas constantes, calcúlense γ_1 y γ_2 en todo el intervalo de composición y represéntense gráficamente los puntos calculados como log y en función de x_1.
(d) Coméntese la concordancia de las predicciones de van Laar y de Wilson con el punto azeotrópico para el que

$$x_1 = 0.5941 \qquad \gamma_1 = 1.44$$
$$x_2 = 0.4059 \qquad \gamma_2 = 2.18$$

(e) Muéstrese como las ecuaciones de van Laar predicen, erróneamente, la separación en dos fases liquidas para una parte del intervalo de composición, calculando y representando con este fin un diagrama y-x análogo al de la Fig. 5.9.

5.26 Los datos de solubilidad mutua para el sistema isooctano(l)-furfural(2) a 25°C [*Chem. Eng. Sci.*, **6**, 116 (1957)] son:

	Fase líquida I	Fase líquida II
x_1	0.043 I	0.946 I
x_2	0.9569	0.0539

Predíganse y represéntense los coeficientes de actividad en la fase líquida para todo el intervalo de solubilidad utilizando la ecuación NRTL con $\alpha_{12} = 0{,}30$.

5.27 Los coeficientes de actividad a dilución infinita para la fase líquida a 25°C [*Chem. Eng.* **Sri.. 6,** 116 (1957)] son:

$\gamma_3^\infty = 3.24 \quad \gamma_1^\infty = 3{,}10$ para el sistema benceno(3)-isooctano(1)

y

$\gamma_3^\infty = 2.51 \quad \gamma_2^\infty = 3{,}90$ para el sistema benceno(3)-furfural(2)

Utilícense estos datos. juntamente con los datos del Problema 5.26, para predecir por la ecuación de van Laar las composiciones y cantidades de cada una de las dos fases líquidas en equilibrio que se forman a partir de 100. 100 y 50 kmol de isooctano. furfural y benceno, respectivamente.

5.28 Para mezclas tales que siguen la ecuación de van Laar con $A_{12} = A_{21}$ en la Ec. (5-26). determínese el valor mínimo de A_{12} para la formación de dos fases líquidas. ¿Cuál es cl intervalo de inmiscibilidad. expresado en fracciones molares, si $A_{12} = A_{21} = 2{,}76$?

6
ESPECIFICACIÓN DE VARIABLES DE DISEÑO

En el diseño de procesos para la separación física de componentes por mecanismos en los que intervienen transferencias de calor y materia, la primera etapa consiste generalmente en la especificación de las condiciones del proceso o variables independientes.

Mooson Kwauk, 1956

En los problemas de separación, por etapas múltiples, de sistemas en los que intervienen varias fases y varios componentes, es preciso proceder a la resolución simultánea, o iterativa, de cientos de ecuaciones. Esto implica que es preciso especificar un número suficiente de variables de diseño de forma que el número de incógnitas (variables de salida) sea exactamente igual al número de ecuaciones (independientes). Cuando ocurre esto, el proceso de separación está unívocamente especificado. Si se elige un número incorrecto de variables de diseño, podrá no existir solución o bien obtener soluciones múltiples o inconsistentes.

Las dificultades de cálculo que se encuentran en la resolución de grandes sistemas de ecuaciones, frecuentemente no lineales, es tal que una adecuada selección de las variables de diseño puede aminorar considerablemente los obstácdos de cálculo. Sin embargo, en la práctica el diseñador no dispone de libertad para elegir

las variables de diseño atendiendo a las conveniencias de cálculo. Lo más frecuente es que se encuentre con una situación en la que la composición de la alimentación, el número de etapas y/o las especificaciones de los productos están fijados y es preciso disponer adecuadamente las ecuaciones para poder resolverlas.

Un método intuitivamente sencillo, pero operacionalmente complejo, para encontrar N_D, el número de ***variables de diseño independientes, grados de libertad, o varianza*** del proceso, consiste en enumerar todas las variables pertinentes N_V y restar de ellas el número de ecuaciones independientes N_E que relacionan las variables,

$$N_D = N_V - N_E \tag{6-1}$$

Esta técnica para el diseño de procesos de separación fue desarrollado por Kwauk' y una modificación de su metodología constituye la base de este capítulo.

Las variables típicas de un proceso de separación pueden ser ***variables intensivas,*** tales como composición, temperatura o presión; ***variables extensivas,*** como velocidad de flujo o calor transmitido; o parámetros del equipo, como el número de etapas de equilibrio. Las propiedades físicas como la entalpía o los valores K no se cuentan. Las variables son relativamente fáciles de enumerar; sin embargo, para contabilizar correctamente N_E es preciso observar cuidadosamente todas las relaciones independientes procedentes de las leyes de conservación de materia y energía, de las restricciones del equilibrio entre fases, de las especificaciones del proceso y de las configuraciones del equipo.

El equipo de separación consta de elementos físicamente identificables (etapas de equilibrio, condensadores, ebullidores, etc.), así como de divisores y mezcladores de corrientes. Resulta conveniente examinar cada elemento por separado antes de sintetizar el sistema completo.

6.1 Variables de corrientes

Para cada corriente de una sola fase que consta de C componentes, una especificación completa de las variables intensivas consta de C - 1 fracciones molares (u otras variables de composición) más la temperatura y la presión. Esto se desprende de la regla de las fases, según la cual, para un sistema de una sola fase, las variables intensivas están especificadas por $C - \mathcal{P} + 2 = C + 1$ variables. A este número puede añadirse la velocidad total de flujo, que es una variable extensiva. Finalmente, aunque las fracciones molares ausentes se tratan con frecuencia de una forma implícita, es preferible, para completar, incluir estas fracciones molares en la lista de las variables de corriente e incluir también en la lista de ecuaciones la restricción de la fracción molar

$$\sum_{i=1}^{C} \text{fracciones molares} = 1{,}0$$

Por tanto, con cada corriente están asociadas C + 3 variables. Por ejemplo, para una corriente de una fase líquida, las variables han de ser

Fracciones molares del líquido XI, $x_2, \ldots . x_C$,

Velocidad de flujo molar total L.

Temperatura T.

Presión P.

6.2 Etapas adiabáticas de equilibrio

Para una sola etapa adiabática de equilibrio, con dos corrientes de entrada y dos corrientes de salida, como se indica en la Fig. 6.1, las únicas variables son las asociadas a las corrientes. Por tanto,

$$N_V = 4(C + 3) = 4C + 12$$

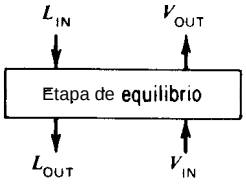


Figura 6.1 Etapa adiabática de equilibrio.

Las corrientes que *salen* V_{OUT} y L_{OUT} están en equilibrio, de forma que hay restricciones de equilibrio, así como las restricciones para los balances de materia de los componentes, para balance de materia total, para el balance de entalpía y para las fracciones molares. Por tanto, N_E, el número de ecuaciones que relacionan estas variables, es

Ecuaciones	Número de ecuaciones
Igualdad de presión $P_{V_{OUT}} = P_{L_{OUT}}$	1
Igualdad de temperatura $T_{V_{OUT}} = T_{L_{OUT}}$	1
Relaciones del equilibrio entre fases $(y_i)_{V_{OUT}} = K_i(x_i)_{L_{OUT}}$	C

Ecuaciones	Número de ecuaciones
Balances de materia para los componentes	C - 1
$L_{IN}(x_i)_{L_{IN}} + V_{IN}(y_i)_{V_{IN}} = L_{OUT}(x_i)_{L_{OUT}} + V_{OUT}(y_i)_{V_{OUT}}$	
Balance de materia total	1
$L_{IN} + V_{IN} = L_{OUT} + V_{OUT}$	
Balance adiabático de entalpía	1
$H_{L_{IN}} L_{IN} + H_{V_{IN}} V_{IN} = H_{L_{OUT}} L_{OUT} + H_{V_{OUT}} V_{OUT}$	
Restricciones de las fracciones molares	4
e.g. $\sum_{i=1}^{C} (x_i)_{L_{IN}} = 1.0$	$N_E = 2C + 7$

Alternativamente, se pueden escribir los balances de materia del componente C. Por tanto, el balance de materia total es una ecuación dependiente que se obtiene sumando los balances de materia de los componentes y aplicando las restricciones de las fracciones molares. A partir de la Ec. (6-l)

$$N_D = (4C + 12) - (2C + 7) = 2C + 5$$

Se pueden especificar diferentes conjuntos de variables de diseño. Un conjunto típico incluye la especificación completa de dos corrientes que entran y la presión de la etapa.

Variable especificada	Número de variable
Fracciones molares de los componentes, $(x_i)_{L_{IN}}$	C - 1
Velocidad total de flujo, L_{IN}	1
Fracciones molares de los componentes, $(y_i)_{V_{IN}}$	C - 1
Velocidad total de flujo, V_{IN}	1
Temperatura y presión de L_{IN}	2
Temperatura y presión de V_{IN}	2
Presión de la etapa ($P_{V_{OUT}}$ ó $P_{L_{OUT}}$	1
	$N_D = 2C + 5$

La especificación de estas (2C + 5) variables permite el cálculo de las variables incógnitas L_{OUT}, V_{OUT}, $(x_C)_{L_{IN}}$, $(y_C)_{V_{IN}}$, todas las $(x_i)_{L_{OUT}}$, T_{OUT}, y todas las $(y_i)_{V_{OUT}}$, siendo C la fracción molar que se trate de averiguar.

6.3 Etapa de equilibrio con adición de calor, corriente de alimentación y corriente lateral

En la Fig. 6.2 se muestra una etapa de equilibrio más compleja. La corriente de alimentación no tiene valores de las variables comunes con L_{IN} y V_{OUT}, pero la corriente líquida lateral que sale de la etapa es idéntica en composición, T y P a L_{OUT}, si bien tiene una velocidad de flujo diferente. Puede transmitirse calor hacia o desde la etapa con una velocidad Q (donde un valor positivo representa adición de calor a la etapa). El número total de variables (incluyendo Q) es

$$N_V = 6(C + 3) + 1 = 6C + 19$$

Las ecuaciones para este elemento son similares a las de una etapa adiabática de equilibrio. Pero, además, las fracciones molares de los componentes de L_{OUT} y de la corriente lateral S son idénticas. Esta situación es considerada por las C - 1 igualdades de fracción molar, teniendo en cuenta las fracciones molares no incluidas mediante las restricciones de la fracción molar.

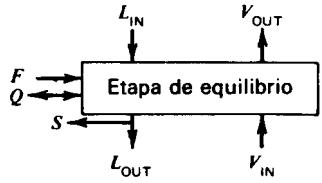


Figura 6.2 **Etapa de equilibrio con adición de calor, corriente de alimentación y corriente lateral.**

Ecuaciones	Número de ecuaciones
Igualdades de presión, $P_{V_{OUT}} = P_{L_{OUT}} = P_S$	2
Igualdades de temperatura, $T_{V_{OUT}} = T_{L_{OUT}} = T_S$	2
Relaciones de equilibrio entre fases, $(y_i)_{V_{OUT}} = K_i(x_i)_{L_{OUT}}$	C
Balances de materia de los componentes, $L_{IN}(x_i)_{L_{IN}} + V_{IN}(y_i)_{V_{IN}} + F(x_i)_F = L_{OUT}(x_i)_{L_{OUT}} + S(x_i)_S + V_{OUT}(y_i)_{V_{OUT}}$	C - 1

Ecuaciones	Número de ecuaciones
Balance de materia total, $F + L_{IN} + V_{IN} = L_{OUT} + S + V_{OUT}$	
Balance de entalpía, $H_F F + H_{L_{IN}} L_{IN} + H_{V_{IN}} V_{IN} + Q = H_{L_{OUT}} L_{OUT} + H_S S + H_{V_{OUT}} V_{OUT}$	
Restricciones de las fracciones molares, e.g. $\sum_{i=1}^{C} (x_i)_S = 1.0$	6
Igualdades de fracción molar, $(x_i)_{L_{OUT}} = (x_i)_S$	C - 1
	$N_E = 3C + 10$

A partir de la Ec. (6-1),

$$N_D = (6C + 19) - (3C + 10) = 3C + 9$$

A continuación se presenta un conjunto típico de variables de diseño, si bien son posibles muchos otros.

Variable especificada	Número de variable
Fracciones molares de los componentes, $(x_i)_{L_{IN}}$	$C - 1$
Velocidad total de flujo, L_{IN}	
Fracciones molares de los componentes, $(y_i)_{IN}$	C - 1
Velocidad total de flujo, V_{IN}	1
Fracciones molares de los componentes, $(x_i)_F$	C - 1
Velocidad total de flujo, F	
T y P de L_{IN}, V_{IN}, F	6
Presión de la etapa ($P_{V_{OUT}}, T_{L_{OUT}}$, ó P_S)	
Temperatura de la etapa ($T_{V_{OUT}}$, $T_{L_{OUT}}$, ó T_S)	1
Velocidad total de flujo de la corriente lateral, S	1
	$3C + 9$

Estas especificaciones difieren de las dadas anteriormente para una etapa adiabática en que la velocidad de transmisión de calor que se requiere es una variable de salida. Alternativamente, puede estar especificada la velocidad de transmisión de calor Q y la temperatura ser tratada como una variable de salida. También se puede especificar una combinación algebraica de las variables en vez de una sola variable, por ejemplo, un valor de S/L_{OUT} en vez del valor de la velocidad de flujo total de la corriente lateral S.

6.4 Condensador y ebullidor

La Fig. 6.3 muestra un ebullidor; si los flujos de calor y de materia son de sentido contrario, se trata de un condensador. Se supone que la vaporización o condensación es completa. El número de variables es

$$N_V = 2(C+3)+1 = 2C+7$$

Las ecuaciones son

Ecuaciones	Número de ecuaciones
Balances de componentes de materia	C - I
Balance total de materia	1
Balance de entalpía	1
Restricciones de fracción molar	2
	$N_E = C+3$

Los grados de libertad son

$$N_D = (2C+7)-(C+3) = C+4$$

Especificando, por ejemplo, C - 1 fracciones molares de los componentes en los flujos de entrada, la velocidad total del flujo de entrada, y T y P de ambas corrientes de entrada y salida, se puede calcular Q.

Si solamente tiene lugar condensación o vaporización parciales, los diagramas esquemáticos del equipo se muestran en las Figs. 6.4*a* y 6.46.

El análisis **para** ambos elementos es idéntico. El número total de variables es

$$N_V = 3(C+3)+1 = 3C+10$$

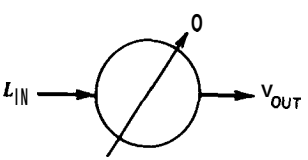


Figura 6.3 Ebullidor.

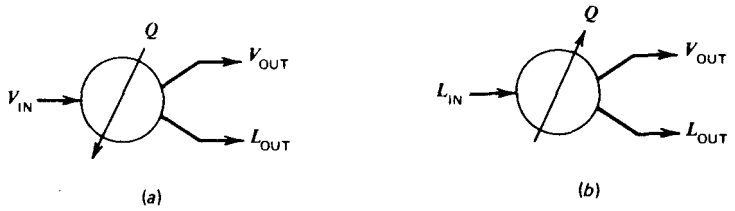


Figura 6.4 Condensador y vaporizador parciales. (a) Condensador parcial. (b) Vaporizador parcial.

A continuación se indican las relaciones entre las variables, donde V_{OUT} y L_{OUT} están en equilibrio

Ecuaciones	Número de ecuaciones
Balances de componente de materia	C - 1
Balance total de materia	1
Balance total de entalpía	1
Igualdad de presión, $P_{V_{OUT}} = P_{L_{OUT}}$	1
Igualdad de temperatura, $T_{V_{OUT}} = T_{L_{OUT}}$	1
Relaciones del equilibrio entre fases, $(y_i)_{V_{OUT}} = K_i(x_i)_{V_{OUT}}$	C
Restricciones de fracción molar	3
	$N_E = 2C + 6$

Por tanto, $N_D = C + 4$, que es el mismo resultado obtenido para el condensador o ebullidor totales.

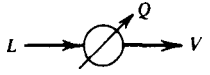
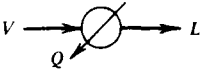
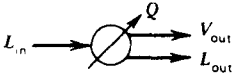
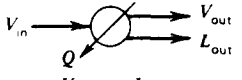
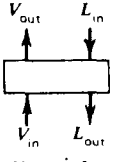
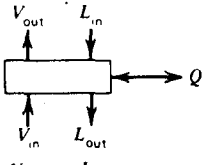
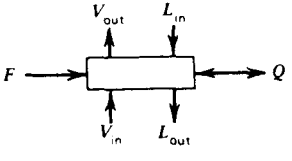
6.5 Mezclador, Divisor y Separador

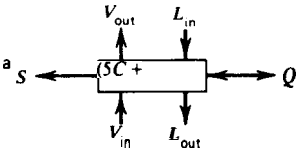
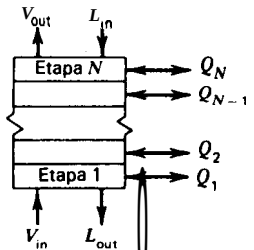
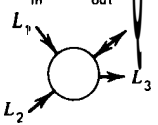
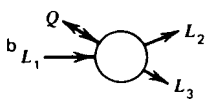
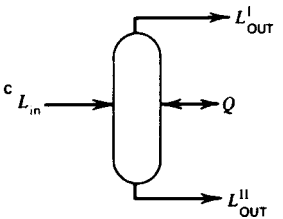
Para mezcladores, divisores y separadores, en los que intervienen tres corrientes como se indica en la Fig. 6.5, $N_V = 3(C + 3) + 1 = 3C + 10$. Las ecuaciones para el mezclador incluyen (C - 1) balances de componentes de materia, un balance total de materia, un balance de entalpía y tres, restricciones de fracción molar,

$$N_D = 3(C+3) + 1 - (C+4) = 2C + 6$$

Especificaciones típicas de las variables son las condiciones de la alimentación para ambas corrientes de entrada (2C + 4 variables), presión de la corriente de salida, y Q. Se supone que las tres corrientes están en el mismo estado de fase (vapor o líquido).

Tabla 6.1 Grados de libertad para elementos y unidades de operaciones de separación

Esquemática	Elemento o nombre de la unidad	N_V, Variables totales	N_E, Relaciones independientes	N_D, grados de libertad
	Ebullidor total	$(2C + 7)$	$(C + 3)$	$(C + 4)$
	Condensador total	$(2C + 7)$	$(C + 3)$	$(C + 4)$
	Ebullidor parcial (equilibrio)	$(3C + 10)$	$(2C + 6)$	$(C + 4)$
	Condensador parcial (equilibrio)	$(3C + 10)$	$(2C + 6)$	$(C + 4)$
	Etapa adiabática de equilibrio	$(4C + 12)$	$(2C + 7)$	$(2C + 5)$
	Etapa de equilibrio con transmisión de calor	$(4C + 13)$	$(2C + 7)$	$(2C + 6)$
	Etapa de equilibrio con transmisión de calor y alimentación	$(SC + 16)$	$(2C + 8)$	$(3C + 8)$

Esquemática	Elemento o nombre de la unidad	Nv, Variables totales	NE, Relaciones independientes	N_D, grados de libertad
	Etapa de equilibrio con transmisión de calor y corriente lateral	16)	(3C + 9)	(2C + 7)
	N etapas de equilibrio conectadas con transmisión de calor	(7N + 2NC + 2C + 7)	(5N + 2NC + 2)	(2N + 2C + 5)
	Mezclador de corrientes	(3C + 10)	(C + 4)	(2C + 6)
	Divisor de corrientes	(3C + 10)	(2C + 5)	(C + 5)
	Separador; la composición de $L^{II}_{OUT} \neq L^{I}_{OUT}$	(3C + 10)	(C + 4)	(2C + 6)

[a] La corriente lateral puede ser iíquido o vapor. [b] Alternativamente, todas las corrientes pueden ser vapor. [c] Cualquier corriente puede ser vapor.

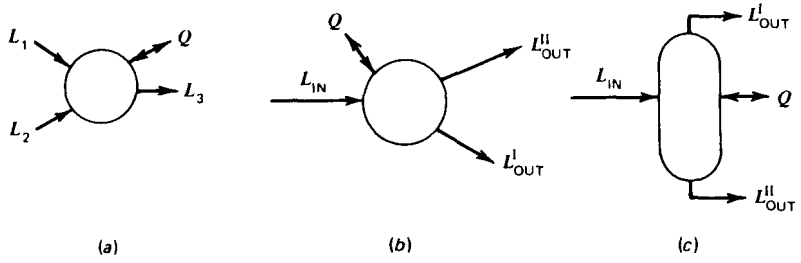


Figura 6.5 Mezclador, divisor y separador. **(*a*)** Mezclador. *(b)* Divisor. (c) Separador.

En el divisor de corriente las relaciones incluyen $[2(C \quad 1)]$ igualdades de fracción molar debido a que las tres corrientes tienen la misma composición. También hay identidad de presión y temperatura entre L^{II}_{OUT} y L^{I}_{OUT}, más un balance total de materia, un balance de entalpía y tres restricciones de fracción molar. Por tanto,

$$N_D = (3C + 10) - (2C + 5) = C + 5$$

Las especificaciones típicas para el divisor de corriente son (C + 2) variables de alimentación, temperatura de salida (o velocidad de transmisión de calor) y presión de salida, y L^{II}_{OUT}, L^{I}_{OUT}/L^{II}_{OUT}, L^{I}_{OUT}/L_{IN}, etc.

En el separador, la composición de L^{I}_{OUT} no es igual a la de L^{II}_{OUT} o L_{IN}. Tampoco las composiciones de las corrientes están relacionadas por restricciones de equilibrio ni es necesario que las corrientes de salida estén a la misma presión y temperatura. Por tanto, las únicas relaciones son (C - 1) balances de componente, un balance total de materia, un balance de entalpía y tres restricciones de fracción molar, de forma que

$$N_D = (3C + 10) - (C + 4) = 2C + 6$$

Ejemplos de separadores son dispositivos en los que se obtienen separaciones no de equilibrio mediante membranas, campos eléctricos, cambios de temperatura y otros. El separador puede también utilizarse para construir un modelo de separación química de etapa múltiple donde no importa el detalle de las etapas.

La Tabla 6.1 es un resumen de los grados de libertad en elementos representativos de bloques de construcción para operaciones de separación.

6.6 Combinaciones de elementos mediante un algoritmo de enumeración

Se puede desarrollar fácilmente un algoritmo para la enumeración de variables, ecuaciones y grados de libertad para combinaciones de elementos con el fin de for-

mar unidades. El número de variables de diseño para un separador (p. e., una columna de destilación) se obtiene sumando las variables relacionadas con las etapas individuales de equilibrio, cambiadores de calor y otros elementos e que comprende el separador. Sin embargo, hay que tener la precaución de restar de las variables totales las (C + 3) variables para cada una de las N_R corrientes redundantes de interconexión que intervienen cuando la salida de un elemento del proceso es la entrada de otro. Por otra parte, si dentro de una unidad hay un número no especificado de repeticiones de un elemento, es preciso añadir una variable por cada grupo de repeticiones dando lugar a un total de NA variables adicionales. Además, después de sumar las relaciones independientes de los elementos individuales, hay que restar N_R restricciones redundantes de fracción molar. El número de grados de libertad se obtiene, como antes, a partir de (6-l). Por tanto

$$(N_V)_{\text{unidad}} = \sum_{\substack{\text{todos los} \\ \text{elementos, } e}} (N_V)_e - N_R(C + 3) + N_A \tag{6-2}$$

$$(N_E)_{\text{unidad}} = \sum_{\substack{\text{todos los} \\ \text{elementos, } e}} (N_E)_e \quad N_R \tag{6-3}$$

Combinando (6-1), (6-2) y (6-3), se obtiene

$$(N_D)_{\text{unidad}} = \sum_{\substack{\text{todos los} \\ \text{elementos, } e}} (N_D)_e - N_R(C + 2) + N_A \tag{6-4}$$

o bien

$$(N_D)_{\text{unidad}} = (N_V)_{\text{unidad}} - (N_E)_{\text{unidad}} \tag{6-5}$$

Para la unidad de cascada con N etapas de la Fig. 6.6, que corresponde a una sola etapa de equilibrio con transmisión de calor en la Tabla 6.1, el número total de variables, según (6-2) es

$$(N_V)_{\text{unidad}} = N(4C + 13) - [2(N - 1)](C + 3) + 1 = 7N + 2NC + 2C + 7$$

puesto que existen $2(N - 1)$ corrientes de interconexión. La variable adicional es el número total de etapas (o sea, $N_A = 1$).

El número de relaciones independientes, según (6-3), es

$$(N_E)_{\text{unidad}} = N(2C + 7) - 2(N - 1) = 5N + 2NC + 2$$

puesto que existen $2(N - 1)$ restricciones redundantes de fracción molar.

De acuerdo con (6-5), el número de grados de libertad es

$$(N_D)_{\text{unidad}} = N_V - N_E = 2N + 2C + 5$$

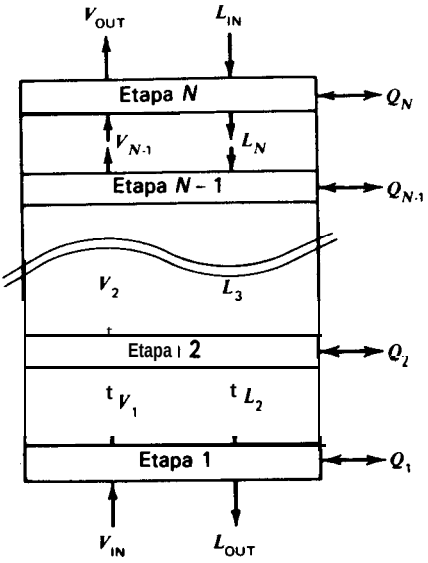


Figura 6.6 Cascada de N etapas.

Un posible conjunto de variables de diseño es

Especificación de las variables	Número de variable
Velocidad de transmisión de calor en cada etapa (o adiabático)	N
Presiones de las etapas	N
Variables de la corriente V_{IN}	$C+2$
Variables de la corriente L_{IN}	$C+2$
Número de etapas	1
	$2N+2C+5$

Las variables de salida para esta especificación comprenden las fracciones molares de V_{IN} y L_{IN}, temperaturas de las etapas, y las variables relacionadas con la corriente V_{OUT}, la corriente L_{OUT} y las corrientes de interconexión de las etapas. Los resultados obtenido8 en este ejemplo se incluyen en la Tabla 6.1. La unidad de cascada de N etapas puede representar simples absorbedores, desorbedores o extractores líquido-líquido.

6.7 Regla de descripción

Una interesante alternativa para contabilizar variables y ecuaciones es utilizar la ***Regla de descripción*** de Hanson, Duffin y Somerville.[2]

> Para describir completamente la operación de separación, el número de variables independientes que es preciso fijar tiene que ser igual al número de las que pueden ser fijadas por construcción o controladas por medios externos.

Para aplicar esta regla es preciso identificar las variables que "pueden ser fijadas por construcción o controladas por medios externos". Para la cascada que se representa en la Fig. 6.6 esto se realiza fácilmente,

Variable	Número de variable
Presión de las etapas	N
Temperatura de las etapas (ó Q)	N
Variables de la corriente de alimentación V_{IN}	$C + 2$
Variables de la corriente de alimentación L_{IN}	$C + 2$
Número de etapas	1
	$N_D = 2N + 2C + 5$

que concuerda con el resultado obtenido por enumeración.

6.8 Unidades complejas

Para aplicar tanto la Regla de descripción de la Sección 6.7 como el algoritmo de enumeración de la Sección 6.6 a separadores complejos de etapa múltiple que tienen equipo auxiliar tal como cambiadores de calor, ebullidores, mezcladores de corrientes, divisores de corrientes, etc., es preciso disponer de un considerable sentido físico para confeccionar una adecuada lista de variables de diseño. Este hecho se ilustra mejor mediante unos pocos ejemplos.

Ejemplo 6.1 Consideremos una columna de destilación de múltiple etapa con una sola alimentación, una sola corriente lateral, un condensador total, un ebullidor parcial y posibilidades de transmisión de calor hacia o desde cualquier etapa. Este separador puede recomponerse, tal como se muestra en la Fig. 6.7, a partir de las unidades y los elementos encerrados por líneas de trazos. Las variables totales se determinan a partir de (6-2) sumando las variables $(N_V)_e$ para cada unidad según la Tabla 6.1 y restando después las variables redundantes debidas a los flujos de interconexión. Como antes, las restricciones redundantes de fracción molar se restan de la suma de relaciones independientes para cada elemento (№),. Este problema fue incialmente tratado por Gilliland y Reed[3] y más recientemente por Kwauk' y por Smith.[4] Las diferencias en N_D obtenidas por diferentes autores se deben, en parte, al método seguido por la numeración de las etapas.

Solución. En este caso, el ebullidor parcial es la primera etapa de equilibrio. De acuerdo con la Tabla 6.1, las variables y relaciones se obtienen en la forma que se indica a

Continuación.

Elemento ó Unidad	$(N_V)_e$	$(N_E)_e$
Condensador total	$(2C + 7)$	$(C + 3)$
Divisor de reflujo	$(3C + 10)$	$(2C + 5)$
Etapas $(N - S)$	$[7(N - S) + 2(N - S)C + 2C + 7]$	$[5(N - S) + 2(N - S)C + 2]$
Etapa de corriente lateral	$(5C + 16)$	$(3C + 9)$
Etapas $(S - 1) - (F)$	$[7(S - 1 - F) + 2(S - 1 - F)C + 2C + 7]$	$[5(S - 1 - F) + 2(S - 1 - F)C + 2]$
Etapa de alimentación	$(5C + 16)$	$(2C + 8)$
Etapas $(F - 1) - 1$	$[7(F - 2) + 2(F - 2)C + 2C + 7]$	$[5(F - 2) + 2(F - 2)C + 2]$
Ebullidor parcial	$(3C + 10)$	$(2C + 6)$
	$\Sigma (N_V)_e = 7N + 2NC + 18C + 59$	$\Sigma (N_E)_e = 5N + 2NC + 4C + 22$

Restando (C **t 3)** variables redundantes para las 13 corrientes de interconexión, de acuerdo con (6-2) con $N_A = 0$ (repeticiones no especificadas), se obtiene

$$(N_V)_{\text{unidad}} = \sum (N_V)_e - 13(C + 3) = 7N + 2NC + 5C + 20$$

Restando las **corespondientes** 13 restricciones redundantes de fracción molar, de acuerdo con (6-3), se obtiene

$$(N_E)_{\text{unidad}} = \sum (N_E)_e - 13 = 5N + 2NC + 4C + 9$$

Por tanto, a partir de (6-5),

$$N_D = (7N + 2NC + 5C + 20) - (5N + 2NC + 4C + 9) = 2N + C + 11$$

Un posible conjunto de especificaciones de variables de diseño es

Especificación de variables	*Número de variables*
1. Presión en cada etapa (incluído el ebullidor parcial)	N
2. Presión en la salida del divisor de reflujo	1
3. Presión en la salida del condensador total	1
4. Velocidad de transmisión de calor en cada etapa (excluyendo el ebullidor parcial)	$(N - 1)$
5. Velocidad de transmisión de calor en el divisor.	1
6. Fracciones molares de la alimentación y flujo total.	C
7. Temperatura de la alimentación.	1
8. Presión de la alimentación.	1
9. Temperatura del condensado (p.e., líquido saturado).	1
10. Número total de etapas N.	1
11. Localización de la etapa de alimentación.	1
12. Localización de la etapa de corriente lateral.	1
13. Velocidad de flujo total de la corriente lateral S.	1
14. Velocidad de flujo total de destilado, D o D/F.	1
15. Reflujo L_R o relación de reflujo L_R/D.	1
	$N_D = (2N + C + 11)$

En la mayor parte de las operaciones de separación se conocen o están fijadas las variables relacionadas con las condiciones de la alimentación, las velocidades de transmisión de calor en las etapas, así como las presiones de las etapas. Las demás especificaciones pueden ser substituidas por otras, siempre que las variables sean matemáticamente independientes entre sí y de otras variables ya conocidas. Así, en la anterior lista las 9 primeras entradas casi siempre son conocidas o están especificadas. Sin embargo las variables 10 a 15 pueden ser substituidas por otras, como por ejemplo:

16. Flujo de calor en el condensador q_C
17. Flujo de calor en el ebullidor Q_R
18. Recuperación o fracción molar de un componente en colas
19. Recuperación o fracción molar de un componente en el destilado
20. Flujo máximo de vapor en la columna

La combinación 1 a 9, 10, ll, 12, 14, 16 y 20 resulta conveniente cuando se trata de estudiar el funcionamiento de una columna existente con una nueva alimentación. En este

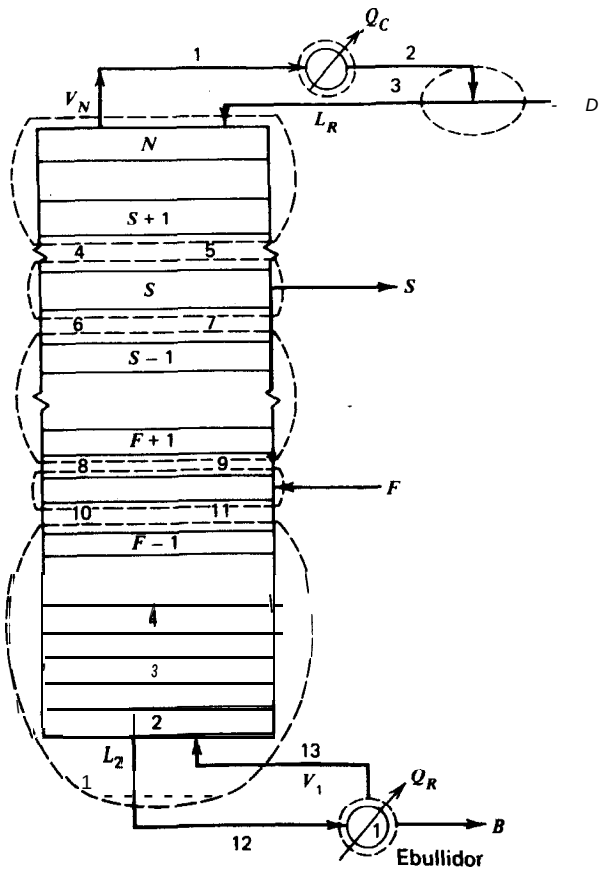


Figura 6.7 Unidad compleja de destilación.

caso el flujo máximo de vapor es conocido a partir de la capacidad de intercambio de calor en el condensador, y se calculan las composiciones de los productos.

Los flujos de calor Q_C y Q_R no son buenas variables de diseño debido a que resultan difíciles de especificar. Por ejemplo, Q_C ha de especificarse de tal forma que la temperatura del condensado esté comprendida entre la correspondiente a un líquido saturado y la temperatura de congelación del condensado. De no ser así, se obtiene una solución para el problema que es físicamente irrealizable. Análogamente, es mucho más fácil calcular Q_R conociendo el flujo total y la entalpía de las corrientes de colas que lo contrario. En general, Q_R y el máximo flujo de vapor están tan intimamente relacionados que es aconsejable especificar ambos. Lo mismo ocurre con Qc y Q_R.

Otras alternativas son posibles, como, por ejemplo, temperaturas de las etapas, o un flujo para cada etapa, o bien cualquier variable independiente que caracterice el proceso. El problema de independencia de las variables requiere una cuidadosa consideración. Por ejemplo, el flujo de producto destilado, Qc y L_R/D, no son independientes. Obsérvese también que para el disefio no se especifican las recuperaciones de solamente dos especies (especificaciones 18 y 19). Estas especies reciben el nombre de componentes clave. El intentar especificar recuperaciones de tres o cuatro especies conducirá generalmente a la imposibilidad de resolución de las ecuaciones.

c l

Ejemplo 6.2 Consideremos un separador de extracción líquido-liquido con alimentación central y reflujo de extracto, tal como se muestra en la Fig. 6.8. Los cinco elementos encerrados por líneas de trazos son un conjunto de etapas por encima de la etapa de alimentación, la etapa de alimentación, un conjunto de etapas por debajo de la de alimentación, el separador en el que se recupera el disolvente, y un divisor que envía en reflujo a la etapa de colas. Sugiérase un conjunto conveniente de variables de disefio.

Solución. Los grados de libertad para esta unidad de separación compleja pueden determinarse como en el Ejemplo 6.1. Un mttodo alternativo consiste en aplicar (6-4) sumando los grados de libertad de cada elemento $(N_D)_e$ y restando (C + 2) variables independientes redundantes para cada corriente de interconexión. Utilizando este procedimiento alternativo con valores de $(N_D)_e$ tomados de la Tabla 6.1, los elementos y variables de disefio son:

Elemento	$(N_D)_e$
Etapas (N-F)	$[2(N-F)+2C+5]$
Etapa de alimentación	(3C + 8)
Etapas (F-l)	$[2(F-1)+2c+5]$
Separador	$(2C+6)$
Divisor	$(C+5)$
	Σ (ND), $= (2N+10C+27)$

Hay siete corrientes de interconexión. Por tanto, el número de variables de diseño, según (6-4), es

$$(N_D)_{\text{unidad}} = (2N+10C+27) - 7(C+2)$$
$$= 2N+3C+13$$

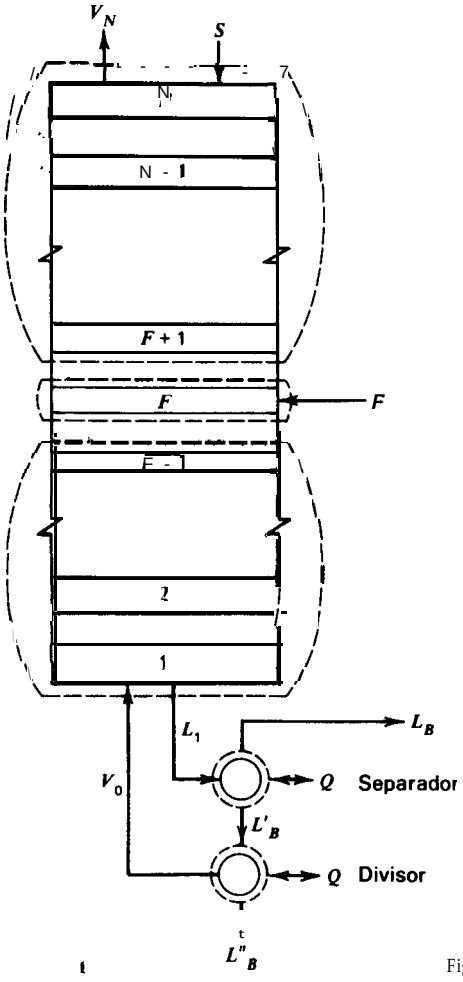


Figura 6.8 **Unidad de extracción líquido-líquido.**

Tabla 6.2 Especificaciones típicas de variables para casos de diseño

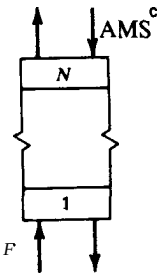
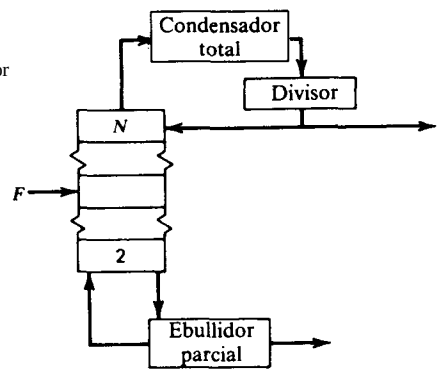
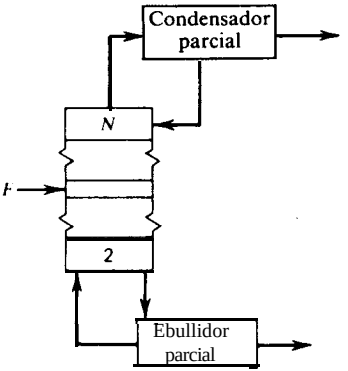
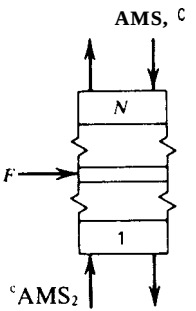
Operación básica		N_D	Especificación de variables[a]	
			Caso I, Recuperaciones de componentes especificados	Caso II, Número de etapas de equilibrio especificadas
(a) Absorción (dos corrientes de entrada)		$2N + 2C + 5$	1. Recuperación de un componente clave	1. Número de etapas
(b) Destilación (una corriente de entrada, condensador parcial, ebullidor parcial)		$2N + C + 9$	1. Condensado a la temperatura de saturación 2. Recuperación del componente clave ligero 3. Recuperación del componente clave pesado 4. Relación de reflujo (> mínima) 5. Etapa óptima de alimentación [b]	1. Condensado a la temperatura de saturación 2. Número de etapas por encima de la etapa de alimentación 3. Número de etapas por debajo de la etapa de alimentación 4. Relación de reflujo 5. Flujo de destilado

Tabla 6.2 *(continuación)*

Operación básica	N_D	Especificación de variables[a]	
		Caso I, Recuperaciones de componentes especificados	**Caso II, Número de etapas de equilibrio especificadas**
(c) Destilación (una corriente de entrada, condensador parcial, ebullidor parcial destilado solamente como vapor)	 $2N + C + 6$	1. Recuperación del componente clave ligero 2. Recuperación del componente clave pesado 3. Relación de reflujo (> mínima) 4. Etapa óptima de alimentación [b]	1. Número de etapas por encima de la etapa de alimentación 2. Número de etapas por debajo de la etapa de alimentación 3. Relación de reflujo 4. Flujo de destilado
(d) Extracción líquido-líquido con dos disolventes (tres corrientes de entrada)	 $2N + 3C + 8$	1. Recuperación del componente clave uno 2. Recuperación del componente clave dos	1. Número de etapas por encima de la etapa de alimentación 2. Número de etapas por debajo de la etapa de alimentación

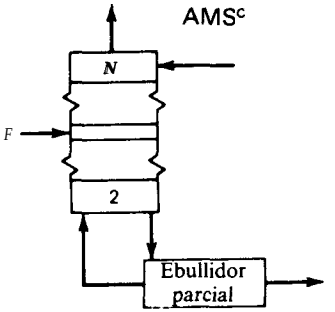
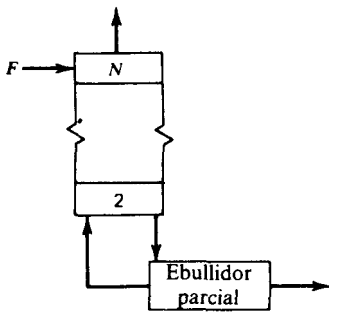
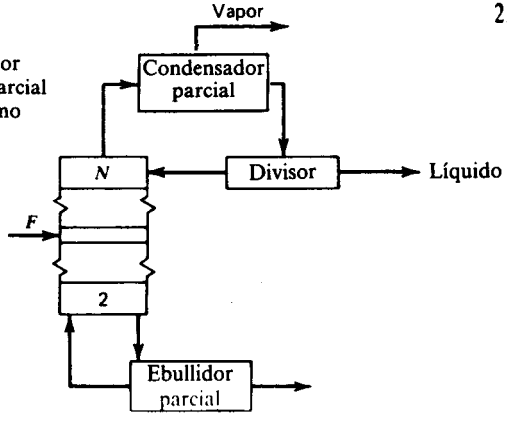
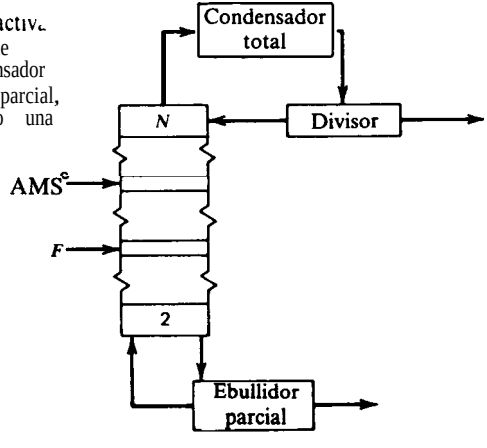
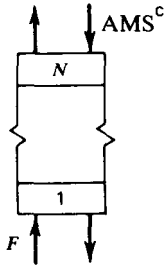
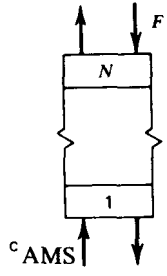
(e) Absorción con ebullición (dos corrientes de entrada)		$2N + 2C + 6$	1. Recuperación del componente clave ligero 2. Recuperación del componente clave pesado 3. Etapa óptima de alimentación [b]	1. Número de etapas por encima de la alimentación 2. Número de etapas por debajo de la alimentación 3. Flujo de colas
(f) Stripping con ebullición (una corriente de entrada)		$2N + C + 3$	1. Recuperación de un solo componente clave 2. Intercambio de calor en el ebullidor [d]	1. Número de etapas 2. Flujo de colas

Tabla 6.2 *(continuación)*

Operación básica	ND	Especificación de variables[a]	
		Caso 1, Recuperaciones de componentes especificados	**Caso II, Número de etapas de equilibrio especificadas**
(*g*) Destilación (una corriente de entrada, condensador parcial, ebullidor parcial vapor y líquido como destilados) 	$2N + C + 9$	1. Relación de vapor destilado a líquido destilado 2. Recuperación del componente clave ligero 3. Recuperación del componente clave pesado 4. Relación de reflujo (> mínima) 5. Etapa óptima de alimentación [b]	1. Relación de vapor destilado a líquido destilado 2. Número de etapas por encima de la etapa de alimentación 3. Número de etapas por debajo de la etapa de alimentación 4. Relación de reflujo 5. Flujo de líquido destilado
(h) Destilación extractiva (dos corrientes de entrada, condensador total, ebullidor parcial, condensado como una sola fase) 	$2N + 2C + 12$	1. Condensado a la temperatura de saturación 2. Recuperación del componente clave ligero 3. Recuperación del componente clave pesado 4. Relación de reflujo (> mínima) 5. Etapa óptima de alimentación [b] 6. Etapa óptima de AMS[b]	1. Condensado a la temperatura de saturación 2. Número de etapas por encima de la etapa del AMS 3. Número de etapas entre las etapas del AMS y de la alimentación 4. Número de etapas por debajo de la etapa de alimentación 5. Relación de reflujo 6. Flujo de destilado

(*i*) Extracción líquido-líquido (dos corrientes de entrada)		$2N + 2C + 5$	1. Recuperación de un solo componente clave	1. Número de etapas
(*j*) Stripping (dos corrientes de entrada)		$2N + 2C + 5$	1. Recuperación de un solo componente clave	1. Número de etapas

[a] No incluye las siguientes etapas que también se suponen especificadas: todas las variables de la corriente de entrada (C + 2 para cada corriente); todas las presiones de los elementos y de la unidad; todas las velocidades de transmisión de calor en los elementos y en la unidad, excepto condensadores y ebullidores.
[b] La etapa óptima para la introducción de la corriente de entrada corresponde a la minimización del número total de etapas.
[c] Para las especificaciones de variables del Caso I, el flujo de MSA tiene que ser mayor que el valor mínimo para las recuperaciones especificadas.
[d] Para las especificaciones de variables del Caso I, el intercambio de calor en el ebullidor tiene que ser mayor que el valor mínimo para la recuperación especificada.

Un adecuado conjunto de variables de diseño es:

Especificación de variables	*Número de variables*
Presión en cada etapa	N
Temperatura ó flujo de transmisión de calor en cada etapa	N
Flujo, composición, temperatura y presión de la alimentación de disolvente	$(C+2)$
Flujo, composición, temperatura y presión de la alimentación	$(C+2)$
Número total de etapas N	1
Localización de la etapa de alimentación	1
Separador	
Recuperación de componentes	C
T, P de L_B y L_B'	4
Divisor	
P, Q	2
Relación de reflujo, V_o/L_B''	1
	$N_D = 2N + 3C + 13$

□

Ejemplo 6.3 **¿Está completamente especificado el siguiente problema propuesto por Henley y Staffin?**[5]

Una mezcla de anhídrido maleico y ácido benzoico que contiene 10 moles % de ácido es un producto de la fabricación de anhídrido ftálico. La mezcla ha de destilarse de forma continua a la presión de 13,2 kPa (1 OO torr) para obtener un producto de 99,5 moles % de anhídrido maleico y unas colas de 0,5 moles % de andhídrido. Utilizando los datos que se indican más abajo [omitidos aquíj, calcúlese el número de platos (etapas) utilizando un valor de L/D de 1.6 veces el mínimo.

Solución. Los grados de libertad para esta operación de destilación se determinan como sigue, utilizando la Tabla 6.1 y considerando que el ebullidor parcial es la primera etapa.

Elemento ó Unidad	$(N_D)_e$
Divisor de reflujo	$(C+5)$
Condensador total	$(C+4)$
Etapas por encima de la etapa de alimentación	$[2(N-F)+2C+5]$
Etapas por debajo de la etapa de alimentación	$[2(F-2)+2C+5]$
Etapa de alimentación	(3C + 8)
Ebullidor parcial	$(C+4)$
	$\Sigma\,(N_D)_e = 2N + 10C + 27$

Hay nueve corrientes de interconexión. Por tanto, según (6-5) el número de grados de libertad es

$$N_D = 2N + 10C + 27 - 9(C + 2) = 2N + C + 9$$

Las únicas variables especificadas en el enunciado del problema son:

Especificación de variables	*Número de variables*
Presiones de las etapas (incluido el calderín)	N
Presión del condensador	1
Presión del divisor de reflujo	1
L_R/D	1
Composición de la alimentación	C - 1
Fracción molar de anhídrido maleico en el destilado	1
Fracción molar de anhídrido maleico en colas	1
	$C + N + 4$

El problema está subespecificado en (iV+ 5) variables. Se puede resolver si se supone:

Especificación adicional de variables	*Número de variables*
T y P de la alimentación	2
Condensador total produciendo reflujo saturado	1
Flujo de transmisión de calor (pérdidas) en el divisor	1
Etapas adiabáticas (excluyendo el caderín, que se supone que es un ebullidor parcial)	$N - 1$
Localización de la etapa de alimentación (que se considera la óptima)	1
Flujo de alimentación	1
	$N + 5$

□

6.9 Especificación de variables para casos típicos de diseño

El diseño de operaciones de separación de etapa múltiple implica la resolución de relaciones para obtener las variables de salida después de seleccionar valores de las variables de diseño que satisfacen los grados de-libertad. Frecuentemente se presentan dos casos. En el Caso 1, se especifican las recuperaciones de uno o dos componentes claves y se determina el número de etapas de equilibrio que se requieren. En el Caso II, se especifica el número de las etapas de equilibrio y se calculan las separaciones de los componentes. Para alimentaciones multicomponentes, se utiliza más ampliamente el segundo caso debido a que comporta una menor complejidad de cálculo. La Tabla 6.2 es un resumen de las posibles especificaciones de las variables en cada uno de estos dos casos para los tipos de separadores previamente

tratados en el Capítulo 1 y que se muestran en la Tabla 1.1. Para todos los separadores de la Tabla 6.2 se supone que todas las corrientes de entrada están completamente especificadas (es decir, C - 1 fracciones molares, flujo total, temperatura y presión) y que también están especificadas las presiones y velocidades de transmisión de calor (excepto para condensadores y calderines) de todos los elementos y unidades. Por tanto, solamente se relacionan las variables que han de satisfacer los restantes grados de libertad.

Referencias bibliográficas

1. Kwauk, M., *AIChE J., 2, 240-248* (1956).
2. Hanson, D. N., J. H. Duffin, and G. F. Somerville, ***Computation** of **Multistage Separation Processes,*** Reinhold Publishing Corporation, New York, 1962, Chapter 1.
3. Gilliland, E. R., and C. E. Reed, ***Ind. Eng. Chem., 34,*** 551-557 (1942).
4. Smith, B., ***Design of Equilibrium Stage Processes,*** McGraw-Hill Book Co., New York, 1963, Chapter 3.
5. Henley, E. J., and H. K. Staffin, ***Stagewise Process Design,*** John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963, 198.

Problemas

6.1 Considérese la etapa de equilibrio que se muestra en la Fig. 1.12. Realícese un análisis de grados de libertad a través de las siguientes etapas.

(a) Confecciónese una lista y cuéntense las variables.
(b) Escríbanse y cuéntense las ecuaciones que relacionan las variables.
(c) Calcúlense los grados de libertad.
(d) Relaciónese un conjunto razonable de variables de diseño.

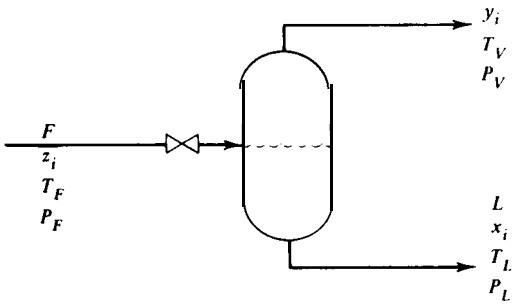
6.2 ¿Tienen los siguientes problemas una solución única?

(a) Las corrientes de alimentación que entran en una etapa adiabática de equilibrio consisten en corrientes de líquido y de vapor de composición, velocidad de flujo, temperatura y presión conocidas. Dadas la temperatura y la presión de la etapa (salida), calcúlese la composición y las cantidades de vapor y líquido que salen de la etapa.
(b) Lo mismo que para el apartado (a), excepto que la etapa no es adiabática.
(c) Lo mismo que el apartado (a), excepto que, además de las corrientes de vapor y líquido que salen de la etapa, se retira una corriente lateral de vapor en equilibrio con el líquido que sale de la etapa.
(d) Un vapor multicomponente de temperatura, presión y composición conocidas, se condensa parcialmente en el condensador. La presión del condensador y la tem-

peratura de entrada del agua de refrigeración están fijadas. Calcúlese el agua de refrigeración necesaria.

(e) Una mezcla de $^{235}UF_6$ y $^{238}UF_6$ difunde parcialmente a través de una membrana porosa para producir un enriquecimiento isotópico. El proceso es adiabático. Dado el factor de separación así como la composición y condiciones de la alimentación, calcúlense las necesidades de bombeo.

6.3 Considérese un flash adiabático de equilibrio. Todas las variables están indicadas en el esquema.



(a) Determínese N_V = número de variables.
(b) Escríbanse **todas** las ecuaciones independientes que relacionan las variables.
(c) Determínese el número de ecuaciones $= N_E$
(d) Determínese el número de grados de libertad.
(e) ¿Qué variables preferiría usted especificar con el fin de resolver un problema típico de flash adiabático?

6.4 Determínese el número de grados de libertad para un flash de equilibrio no adiabático con una alimentación liquida, un producto consistente en una corriente de vapor y dos productos consistentes en dos líquidos inmiscibles.

6.5 Determínese N_D para las siguientes operaciones básicas de la Tabla 6.2: (b), (c) y (g).

6.6 Determínese N_D para las operaciones básicas (e) y (f) de la Tabla 6.2.

6.7 Determínese N_D para la operación básica (h) de la Tabla 6.2. ¿Cómo cambiaría N_D si una corriente lateral de líquido se adicionase a la etapa que está situada entre la alimentación F y la etapa 2?

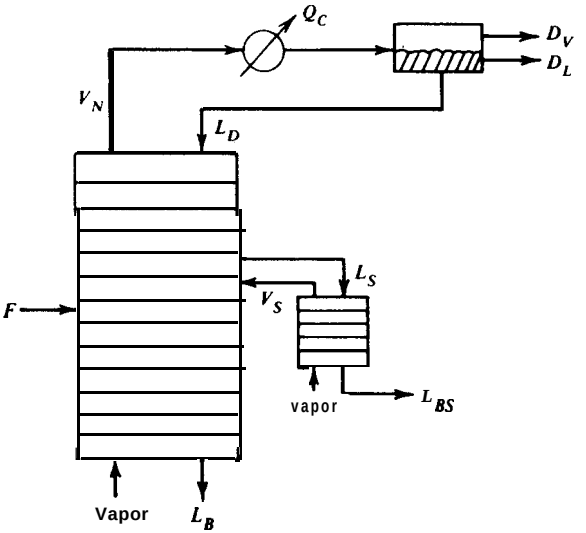
6.8 Las siguientes variables no se relacionan como variables de diseño para operaciones básicas de destilación en la Tabla 6.2.

(a) Flujo de calor en el condensador
(b) Temperatura de la etapa
(c) Flujo de vapor en una etapa intermedia
(d) Flujo de calor en el calderín

¿En qué condiciones pueden estas variables transformarse en variables de diseño? En tal caso, ¿qué variables de la Tabla 6.2 eliminaría usted?

6.9 Demuéstrese que, para destilación, si un condensador total se substituye por un condensador parcial, disminuyen en tres los grados de libertad siempre que el destilado se retire solamente como vapor.

6.10 Determínese el número de variables' independientes y sugíerase un conjunto razonable de las mismas para (a) una nueva columna, y (b) una columna ya existente, para la columna de destilación de crudo de petróleo con el dispositivo de agotamiento lateral ("stripper") que se representa en la figura. Supóngase que no condensa agua.



6.11 Demuéstrese que los grados de libertad para una columna de extracción líquido-líquido con dos alimentaciones y reflujo de refinado son 3C + 2N + 13.

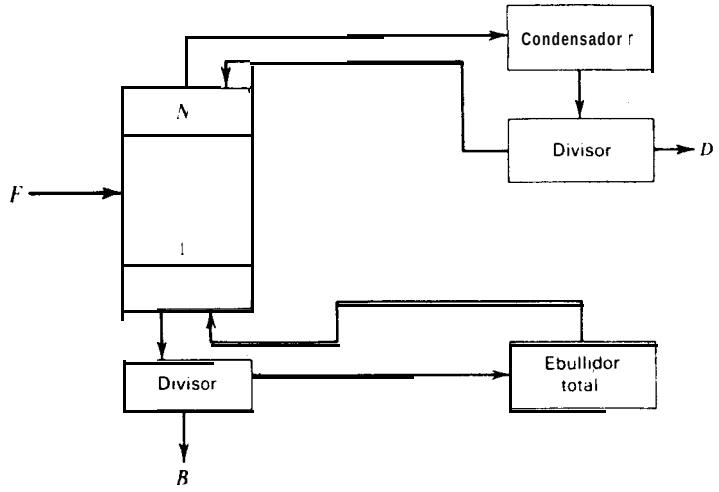
6.12 Determínense los grados de libertad y un conjunto razonable de especificaciones para un problema de destilación azeotrópica en el que se forma un azeótropo de temperatura de ebullición mínima.

6.13 Una columna de destilación consta de cuatro platos de equilibrio, un calderín, un condensador parcial y un divisor de reflujo. Se utiliza para efectuar la separación de una corriente de cinco componentes.

La alimentación entra en el segundo plato, los platos y el divisor son adiabáticos, y la presión está fijada en toda la columna. La alimentación está especificada.

El ingeniero de control ha especificado tres lazos de control que él considera que son independientes. Uno de ellos controla la relación reflujo/destilado, otro la relación destilado/alimentación, y el tercero mantiene la temperatura del plato superior. Coméntese este esquema de control que se propone.

6.14 (a) Determínese, para la columna de destilación que se representa más abajo, el número de variables de diseño independientes.

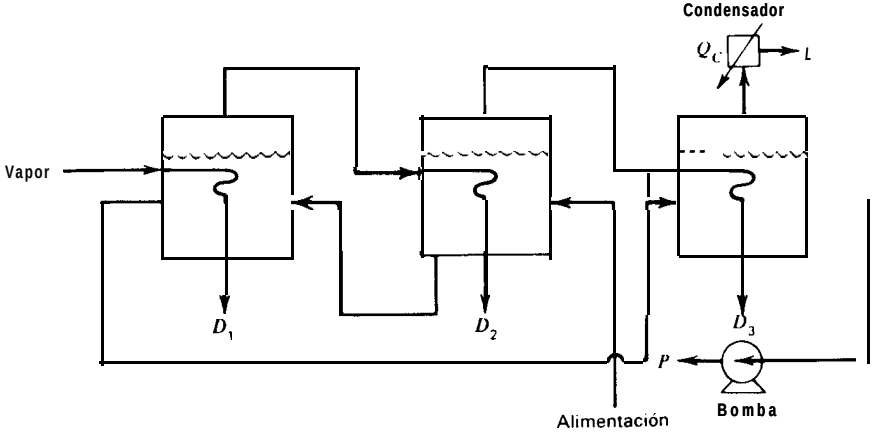


(b) Se ha sugerido que una alimentación consistente en 30% de A. 20% de B y 50% de C, a 37,8°C y 689 kPa, se trate en una columna existente de 15 platos y 3 m de díametro. que está diseñada para operar con velocidades de vapor de 0,3 m/s y una relación de reflujo L/D de 1.2. En estas condiciones la caída de presión por plato es de 373 kPa, y el condensador se refrigera con agua de planta que está a 15,6°C.

Las especificaciones de los productos, en función de la concentración de A en el destilado y de C en las colas, han sido fijadas por el departamento de procesos, mientras que el director de planta le pregunta a usted sobre la especificación del flujo de alimentación de la columna.

Redacte un informe para el director de planta puntualizando que no es posible hacer eso y sugiriendo algunas alternativas.

6.15 La operación básica (b) de la Tabla 6.2 ha de calentarse inyectando directamente vapor de agua en el plato inferior de la columna en vez de utilizar un calderín. La ope-



ración consiste en la separación de etanol y agua. Suponiendo que están fijadas la alimentación, operación adiabática, presión atmosférica en todo el sistema, y la concentración de alcohol en la parte superior:

(a) ¿Cuál es el número total de variables de diseño para la configuración general?
(b) ¿Cuántas variables de diseño se requieren para completar el diseño? ¿Qué variables recomendaría usted?

6.16 Calcúlense los grados de libertad del evaporador de triple efecto con alimentación mixta que se representa en la figura. Supóngase que tanto el vapor efectivo como todas las corrientes de desagüe están en condiciones de saturación y que la alimentación es una disolución acuosa de sólidos orgánicos disueltos (corrientes de dos componentes). Supóngase también que todas las corrientes superiores son vapor de agua pura sin sólidos arrastrados (corrientes de un solo componente).

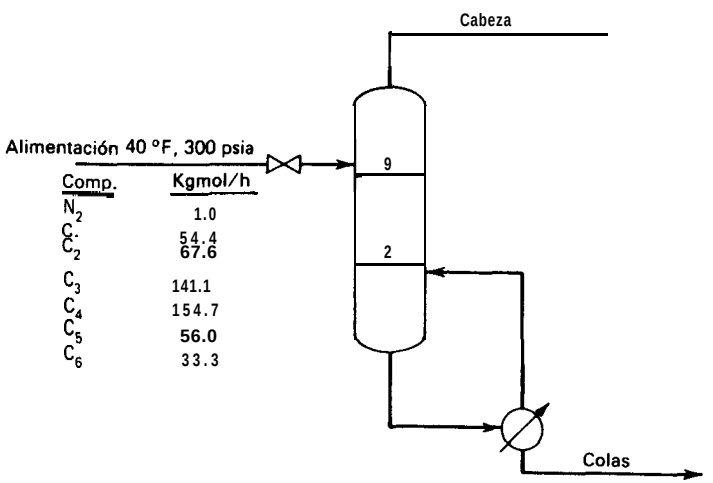
Si este evaporador se utiliza para concentrar una alimentación que contiene 2% de sólidos hasta un producto con 25% de sólidos utilizando vapor de agua saturado a 689 kPa, calcúlese el número de variables de diseño no especificadas y sugiéranse posibles candidatos para las mismas. Admítase que los efectos están perfectamente aislados térmicamente.

6.17 Un dispositivo de agotamiento provisto de calderín ha de diseñarse para realizar la operación que se indica en la figura. Determínese:

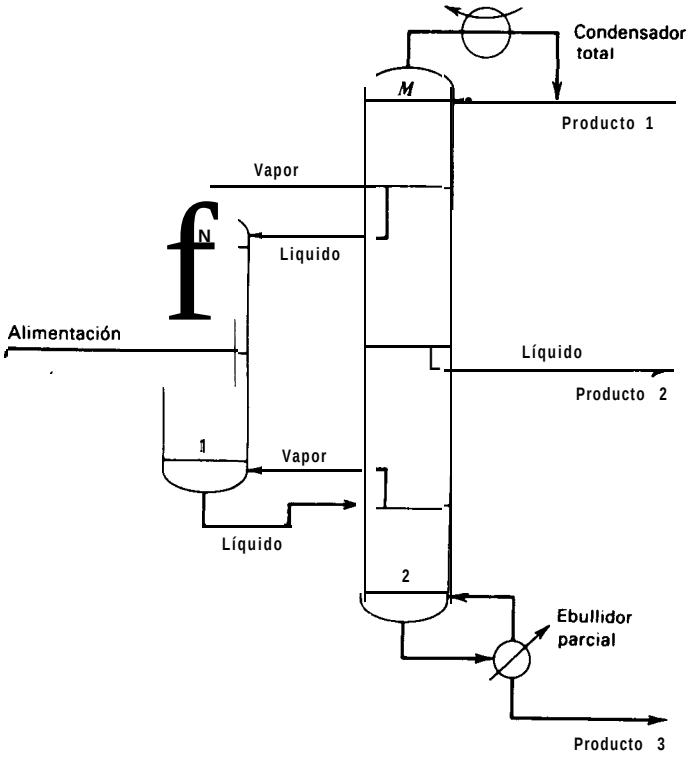
(a) El número de variables
(b) El número de ecuaciones que relacionan las variables
(c) El número de grados de libertad

e indíquese:

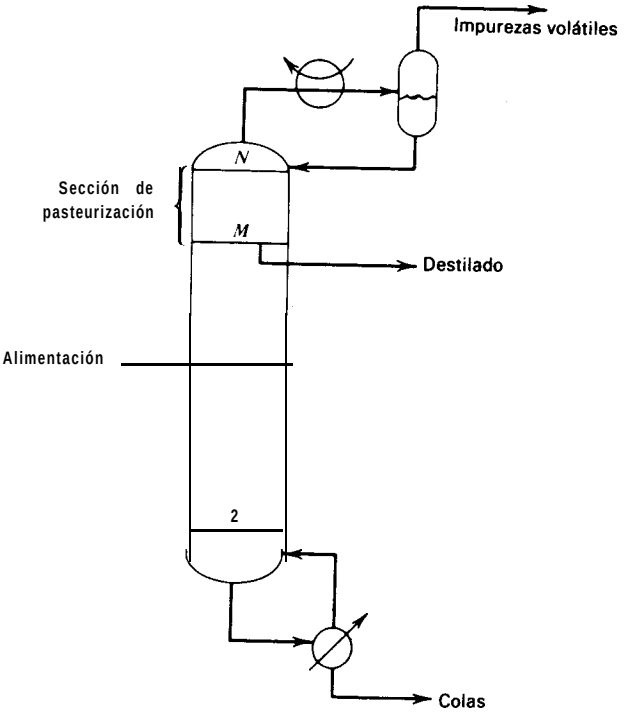
(d) Si es preciso especificar variables adicionales y, en caso afirmativo, cuáles.



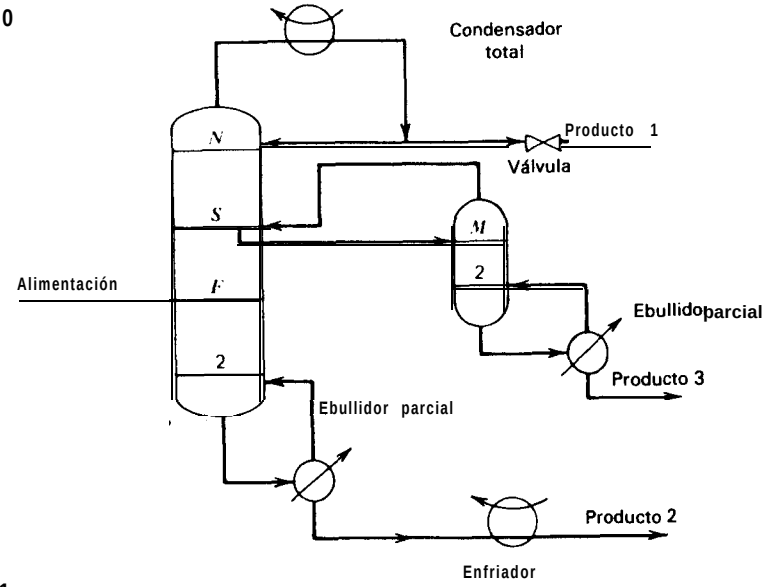
Problema 6.18



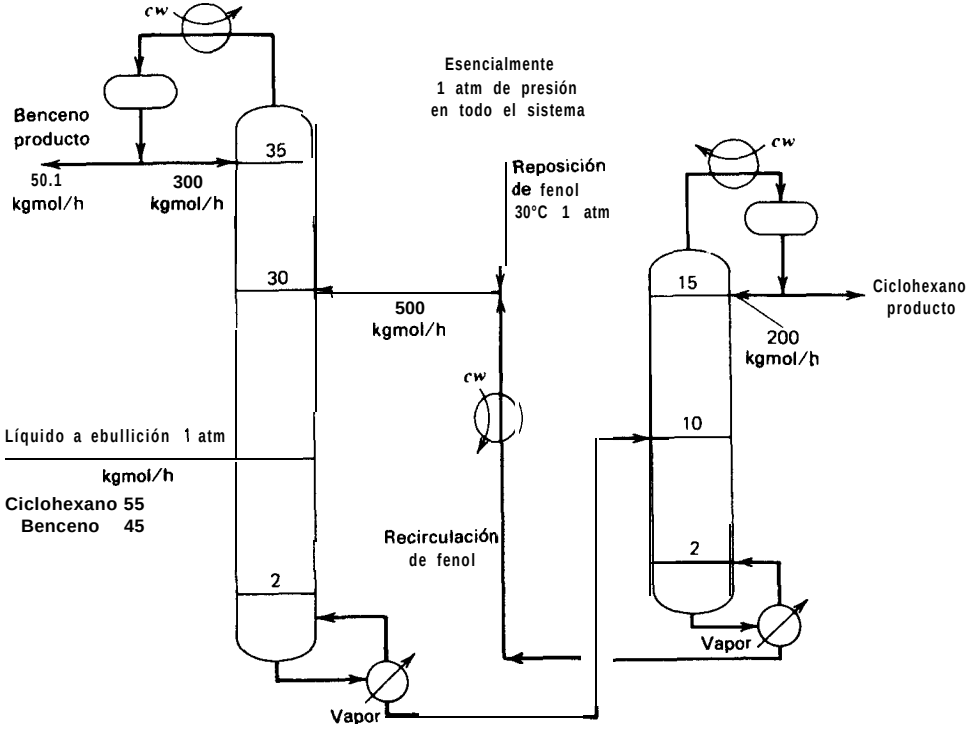
Problema 6.19



Problema 6.20



Problema 6.21

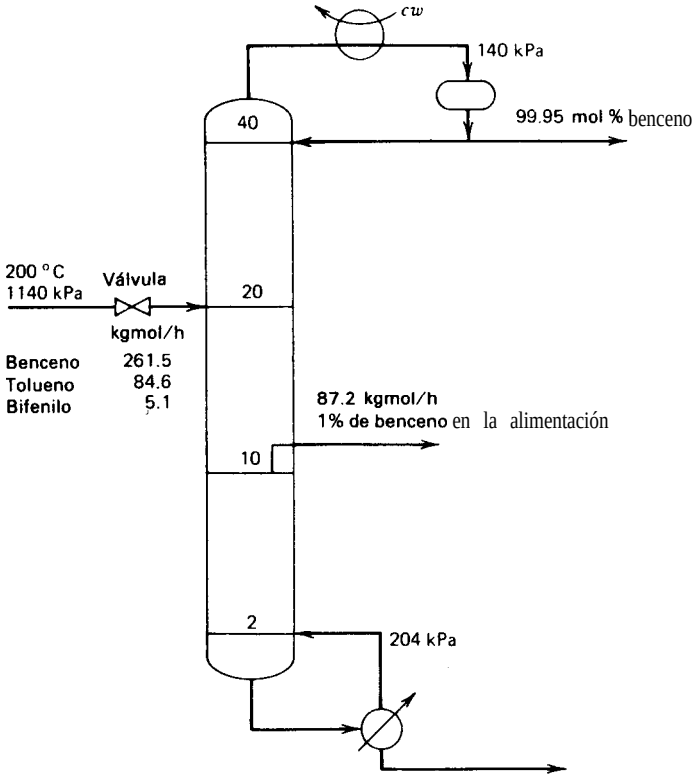


6.18 El sistema de destilación térmicamente acoplado que se muestra en la figura ha de utilizarse para separar una mezcla de tres componentes en tres productos. Determínese para el sistema:

(a) El número de variables
(b) El número de ecuaciones que relacionan las variables
(c) El número de grados de libertad
y propóngase:
(d) Un conjunto razonable de variables de diseño.

6.19 Cuando la alimentación de una columna de destilación contiene una pequeña cantidad de impurezas que son mucho más volátiles que el destilado que se desea obtener, es posible separar las impurezas volátiles del destilado separando el destilado como una corriente líquida lateral de una etapa situada varias etapas más abajo de la etapa superior. Tal como se indica en la figura, esta sección adicional de etapas recibe el nombre de ***sección de pasteurización.***

(a) Determínese el número de grados de libertad de la unidad.
(b) Relaciónese un conjunto razonable de variables de diseño.



6.20 En la figura se muestra un sistema para separar una mezcla en tres productos. Para dicho sistema, determínese:

(a) El número de variables
(b) El número de grados de libertad
y propóngase:
(c) Un conjunto razonable de variables de diseño.

6.21 Un sistema para la separación de una mezcla binaria por destilación extractiva, seguido de una destilación ordinaria para recuperar y recircular el disolvente, se representa en la figura. ¿Son suficientes las variables de diseño que se indican para especificar completamente el problema? En caso negativo, ¿qué variable(s) adicional(es) de diseño seleccionaría usted?

6.22 En la figura se representa una sencilla columna de destilación para separar una mezcla de tres componentes en tres productos. ¿Son suficientes las variables de diseño que se indican para especificar completamente el problema? En caso negativo, ¿qué variable(s) adicional(es) de diseño seleccionaría usted?

7
VAPORIZACIÓN Y CONDENSACIÓN PARCIAL DE EQUILIBRIO

El separador de flash en equilibrio es el más sencillo de los procesos de etapas de equilibrio con el que se puede encontrar el diseñador. Aun cuando interviene solamente una etapa, el cálculo de las composiciones y cantidades relativas de las fases de líquido y vapor para una temperatura y presión dadas requiere una tediosa solución por tanteo.

Buford D. Smith, 1963

Un *flash* es una sola etapa de destilación en la que la alimentación se vaporiza parcialmente para producir un vapor más rico en el componente más volátil. En la Fig. 7.1*a* se representa una alimentación líquida que se calienta a presión y se somete a una operación adiabática de flash mediante descenso de la presión a través de una válvula, separándose el vapor del líquido residual en una cámara de flash. Si se suprime la válvula, en el calentador se puede vaporizar parcialmente un líquido de baja presión y separar posteriormente las dos fases. Alternativamente, se puede enfriar una alimentación de vapor y condensarla parcialmente, separando las fases en un tanque, tal como se indica en la Fig. 7.16, para dar lugar a un líquido

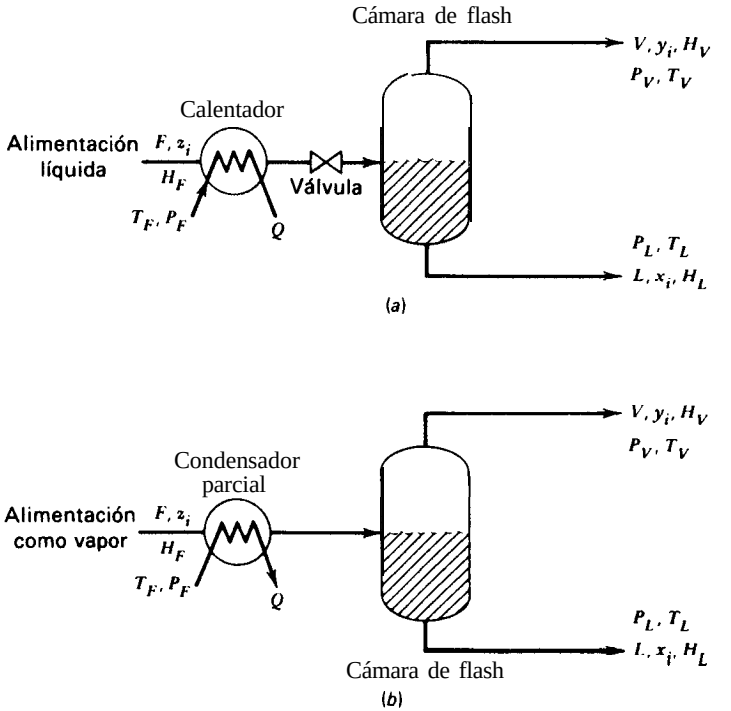


Figura 7.1 Separación continua en una sola etapa de equilibrio. (*a*) Vaporización de flash. (Flash adiabático con válvula; flash isotérmico sin válvula cuando T_v está especificada). (b) Condensación parcial. (Análogo al flash isotérmico cuando T_v está especificada.)

que es más rico en el componente menos volátil. En ambos casos, si el equipo está adecuadamente diseñado, el líquido y el vapor que salen de la cámara están en equilibrio. [1]

Excepto que la volatilidad relativa sea muy grande, el grado de separación de los componentes que se puede alcanzar en una sola etapa es bajo. Por esta razón, tanto la operación de flash como la condensación parcial son generalmente operaciones auxiliares para la preparación de corrientes de alimentación que sufrirán un posterior tratamiento. Sin embargo, los métodos utilizados en el cálculo de una sola etapa son de gran importancia. Más adelante en este capítulo se verá que las etapas de una columna de destilación ordinaria son simplemente cámaras adiabáticas de flash y que las columnas se pueden diseñar mediante una ampliación de los métodos desarrollados para una sola etapa de flash o de condensación parcial. Los cálculos de flash son también ampliamente utilizados para determinar la condición de las fases de una corriente de composición, temperatura y presión conocidas.

Para las operaciones de una sola etapa de equilibrio que se representan en la Fig. 7.1, con una corriente de alimentación y dos corrientes de producto, las (2C + 6) ecuaciones que se incluyen en la Tabla 7.1 relacionan las (3C + 10) variables (F, V, L, **z**, **y**, x, $T_F, T_v, T_L, P_F, P_v, P_L, Q$), quedando (3C + 4) grados de libertad. Suponiendo que (C + 2) variables de la alimentación —F, T_F, P_F y (C - 1) valores de z_i— son conocidas, se pueden especificar dos variables adimensionales. En este capítulo se desarrollan procedimientos de cálculo para varios conjuntos diferentes de especificaciones, siendo los más importantes:

1. P_L (o P_V) y V/F (o L/F): porcentaje de vaporización (porcentaje de condensación)
2. P_L (o P_V) y T_L (o T_v): flash isotérmico
3. P_L (o P_v) y Q = 0: flash adiabático.

Tabla 7.1 Ecuaciones para operaciones de una sola etapa de flash y de condensación parcial

Ecuación'	Número de ecuaciones	Ecuación No.
$P_V = P_L$ (Equilibrio mecánico)	1	(7-1)
$T_V = T_L$ (Equilibrio térmico)	1	(7-2)
$y_i = K_i x_i$ (Equilibrio entre fases)	c	(7-3)
$Fz_i = Vy_i + Lx_i$ (Balance de materia, de componentes)	C - 1	(7-4)
$F = V + L$ (Balance de materia global)	1	(7-5)
$H_F F + Q = H_v V + H_l L$ (Balance de entalpía)	1	(7-6)
$\sum z_i = 1$ (Sumatorio)	1	(7-7)
$\sum y_i = 1$ (Sumatorio)	1	(7-8)
$\sum x_i = 1$ (Sumatorio)	1	(7-9)
	$N_E = 2C + 6$	
$K_i = K_i\{T_V, P_V, \mathbf{y}, \mathbf{x}\}$	$H_F = H_F\{T_F, P_F, \mathbf{z}\}$	
$H_V = H_V\{T_V, P_V, \mathbf{y}\}$	$H_L = H_l\{T_L, P_l, \mathbf{x}\}$	

'Estas ecuaciones están restringidas para dos fases en equilibrio. Para el tratamiento del cálculo de flash con tres fases, véase E. J. Henley y E. M. Rosen, *Cálculo de balances de materia y energía, Editorial Reverté.* Capítulo 8.

7.1 Métodos gráficos para mezclas binarias

Para el caso de mezclas binarias, el porcentaje de vaporización o condensación se puede determinar en una forma conveniente a partir de una construcción gráfica,

siguiendo métodos similares a los de la Sección 3.5. La Fig. 7.2 muestra la curva de equilibrio y la recta $x=y$ (línea de 45") para n-hexano en una mezcla con n-octano a 101 kPa. Las líneas de operación que representan varios porcentajes de alimentación vaporizada se obtienen combinando (7-4) y (7-5) para eliminar L con el fin de obtener para el n-hexano (el componente más volátil)

$$y = -\frac{(1-\psi)}{\psi}x + \frac{z}{\psi} \qquad (7\text{-}10)$$

donde $\psi = V/F$ es la fracción vaporizada. Esta línea tiene de pendiente -(1 - ψ)/ψ en coordenadas y-x. Cuando (7-10) se resuelve con la condición x = y se obtiene que x=y=z.

Un método para obtener las composiciones x e y para las corrientes de salida en equilibrio en función de ψ consiste en hallar la intersección de la línea de operación con la línea de equilibrio. Supóngase, por ejemplo, que una alimentación de 60 moles % de n-hexano en n-octano entra en una cámara de flash a 1 atm. Si $\psi = 0{,}5$, resulta -(1 - ψ)/ψ = -1. Una recta de pendiente -1 que pasa por z = 0,6 corta a la curva de equilibrio de la Fig. 7.2 en aproximadamente y = 0,77, x = 0,43, que son las composiciones del vapor y el líquido que salen de la cámara. También

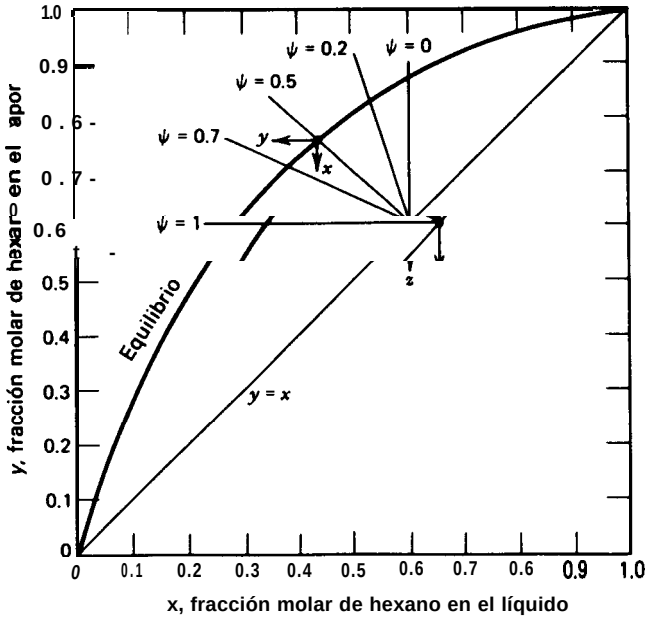


Figura 7.2 Vaporización de flash para n-hexano y n-octano a 1 atm.

se muestran valores de x e y correspondientes a otros valores de ψ. Para $\psi = 0$, la alimentación está a su temperatura de ebullición; para $\psi = 1$, la alimentación está a su temperatura de rocio. Si en vez de ψ lo que está especificada es la temperatura de flash, resulta más conveniente utilizar un diagrama T-x-y, como el de la Fig. 3.4, que un diagrama y-x.

7.2 Cálculo de condensación parcial y flash isotérmico para multicomponentes

Si la temperatura de equilibrio T_V (o T_L) y la presión de equilibrio P_V (o P_L) de una mezcla multicomponente están especificadas, los valores de las restantes variables 2C + 6 se determinan a partir de las ecuaciones de la Tabla 7.1 por medio de un ***cálculo de flash isotérmico.*** Sin embargo, el procedimiento de cálculo no es directo debido a que (7-4) no es una ecuación lineal de las incógnitas V, L, y_i y x_i. Se han desarrollado numerosas estrategias de solución, pero el procedimiento generalmente preferido, tal como se indica en la Tabla 7.2, es el de Rachford y Rice[2] cuando los valores K son independientes de la composición.

Primeramente se resuelven las ecuaciones que solamente contienen una incógnita. Así, se obtienen P_L, T_L y el valor no especificado de z_i a partir de (7-l), (7-2)

Tabla 7.2 Procedimiento de Rachford-Rice para el cálculo de flash isotérmico cuando los valores K son independientes de la composición
Variables especificadas $F, T_F, P_F, z_1, z_2, \ldots, z_{C-1}, T_V, P_V$

Etapas	Número de la ecuación
(1) $T_L = T_V$	
(2) $P_L = P_V$	
(3) $z_C = 1 - \sum_{i=1}^{C} z_i$	
(4) Resolver	
$$f\{\psi\} = \sum_{i=1}^{C} \frac{z_i(1-K_i)}{1+\psi(K_i-1)} = 0$$	(7-11)
para $\psi = V/F$, donde $K_i = K_i(T_V, P_V)$.	
(5) $V = F\psi$	
(6) $x_i = \frac{z_i}{1+\psi(K_i-1)}$	(7-12)
(7) $y_i = \frac{z_i K_i}{1+\psi(K_i-1)} = x_i K_i$	(7-13)
(8) $L = F - V$	(7-14)
(9) $Q = H_V V + H_L L - H_F F$	(7-15)

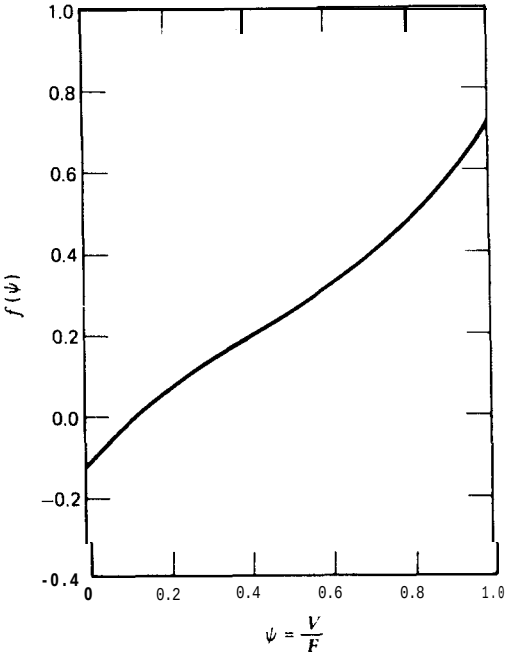


Figura 7.3 Función de Rachford-Rice para el Ejemplo 7.1.

y (7-7). Después, puesto que la incógnita Q aparece solamente en (7-6), dicha incógnita se calcula solamente una vez que todas las demás ecuaciones han sido resueltas. Quedan entonces (7-3), (7-4), (7-5), (7-8) y (7-9) para obtener V, L, y y x. Estas ecuaciones pueden agruparse para obtener las incógnitas en una forma secuencial substituyendo (7-5) en (7-4) para eliminar L; combinando el resultado con (7-3) para obtener dos ecuaciones, (7-12) y (7- 13), una con x; pero no con y,, mientras que la otra con y, pero no con x_i; y sumando estas dos ecuaciones y combinándolas con (7-8) y (7-9) en la forma $\Sigma y_i - \Sigma x_i = 0$ para eliminar y_i y x_i y obtener una ecuación no lineal solamente con V (o ψ). Resolviendo V de esta ecuación mediante un procedimiento iterativo, se obtienen directamente las demás incógnitas a partir de (7-12) a (7-15). Cuando T_F y/o P_F no están especificadas no se obtiene Q a partir de (7-15). En este caso está determinada la condición de equilibrio entre fases para una temperatura $(T_V = T_L)$ y una presión $(P_V = P_L)$ conocidas.

La Ec. (7-l 1) se puede resolver por tanteo probando valores de ψ comprendidos entre 0 y 1 hasta que $f\{\psi\} = 0$. La forma de la función calculada para el Ejemplo 7.1, se muestra en la Fig. 7.3.

Los métodos de cálculo más ampliamente utilizados para la resolución de (7-l 1) se basan en el método de Newton.' Se calcula un valor de predicción de la raíz ψ para la iteración $k + 1$ a partir de la relación recursiva

$$\psi^{(k+1)} = \psi^{(k)} - \frac{f\{\psi^{(k)}\}}{f'\{\psi^{(k)}\}} \tag{7-16}$$

donde la derivada de (7-16) es

$$f'\{\psi^{(k)}\} = \sum_{i=1}^{c} \frac{z_i(1-K_i)^2}{[1+\psi^{(k)}(K_i-1)]^2} \tag{7-17}$$

La iteración se puede iniciar suponiendo $\psi^{(1)} = 0,5$. Se alcanzará una exactitud suficiente terminando las iteraciones cuando $|\psi^{(k+1)} - \psi^{(k)}|/\psi^{(k)} < 0,0001$. Los valores de $\psi^{(k+1)}$ estarán restringidos al intervalo comprendido entre 0 y 1. Por tanto, si $\psi^{(k)} = 0,10$ y $\psi^{(k+1)}$ se obtiene a partir de (7-16) que es $-0,05$, $\psi^{(k+1)}$ deberá suponerse de nuevo para la mitad del intervalo comprendido entre $\psi^{(k)}$ y 0 ó 1, según cual de ellos esté más próximo a $\psi^{(k+1)}$. En este caso debería tomarse $0,05$ para $\psi^{(k+1)}$. Deberá comprobarse la existencia de una raíz válida ($0 \leq \psi \leq 1$) antes de emplear el procedimiento de la Tabla 7.2, viendo si la condición de equilibrio corresponde a

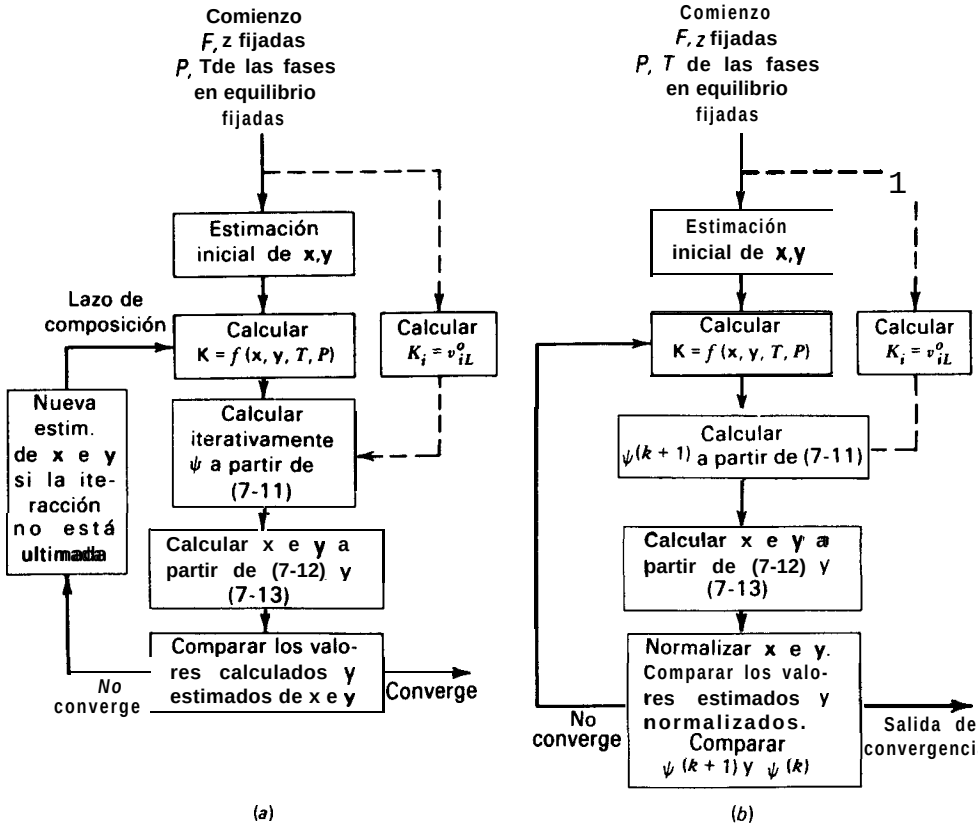


Figura 7.4 Algoritmo para el cálculo de flash isotérmico cuando los valores *K* dependen de la composición. (*a*) Iteraciones separadas sobre ψ y (x, y). (6) Iteración simultánea sobre ψ y (x, y).

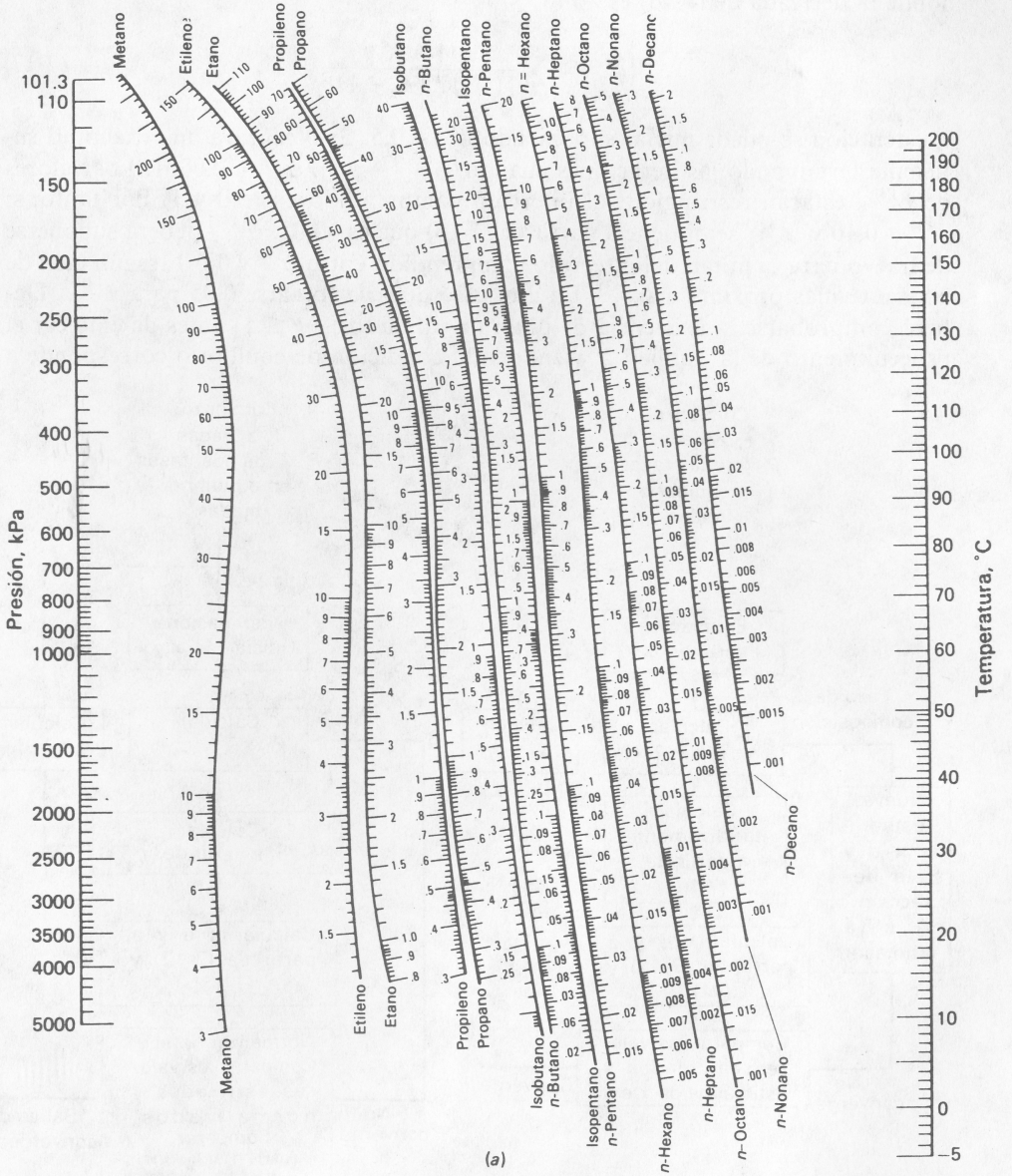


Figura 7.5 Valores K para sistemas de hidrocarburos ligeros. (*a*) Intervalo de alta temperatura. (*b*) Intervalo de baja temperatura. [D. B. Dadyburjor, *Chem. Eng. Progr.*, **74** (4), 85-86 (1978). La versión SI de las cartas de C. L. DePriester, *Chem. Eng. Progr. Symp.* Ser., **49** (7), 1 (1953).]

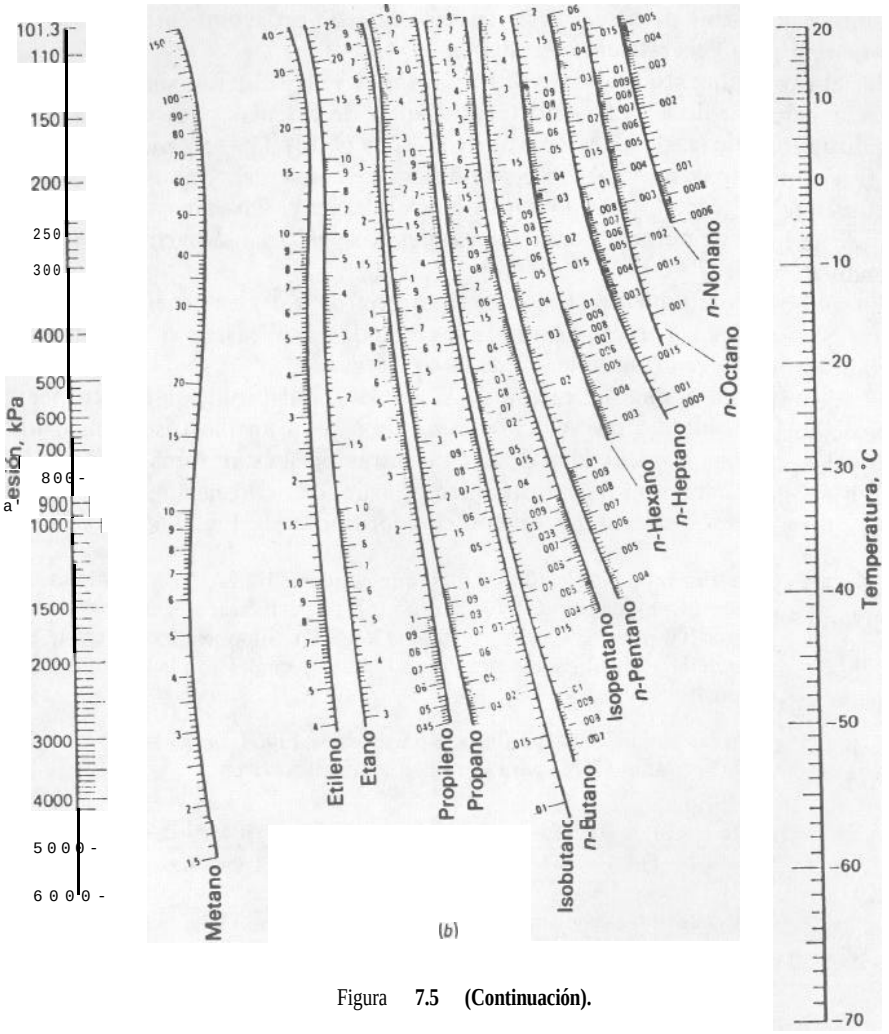


Figura **7.5 (Continuación).**

líquido subenfriado o vapor sobrecalentado. Esta comprobación se discute en la próxima sección.

Si los valores K son funciones de las composiciones de las fases, el procedimiento para la resolución de (7-l 1) es más complicado. En la Fig. 7.4 se presentan dos algoritmos ampliamente utilizados, donde x, y, K son vectores de los valores x, y, K. En el procedimiento de la Fig. 7.4*a* se itera la ecuación (7-11) hasta convergencia para ***cada*** conjunto de x e y. Para cada ψ de convergencia se genera un nuevo conjunto de x e y que se utilizan para calcular un nuevo conjunto de K. Las iteraciones de x e y se continúan en el lazo de composición hasta que no se produce

un cambio apreciable para sucesivas iteraciones. Este procedimiento necesita bastante tiempo pero generalmente es estable.

En el procedimiento alternativo, Fig. 7.4*b*, x, y, K se iteran simultáneamente con cada iteración de ψ utilizando (7-l 1). Antes de calcular nuevos valores K se normalizan los valores de x e y a partir de (7-12) y (7-l 3): ($x_i = x_i/\Sigma x_i$ e $y_i = y_i/\Sigma y_i$). Este procedimiento es muy rápido pero no siempre converge. Ambos procedimientos requieren, en general, una estimación inicial de x e y. Una alternativa se representa por la línea de puntos, donde los valores K se calculan a partir de (4-29) suponiendo $K_i = \nu_{iL}^{o}$.

En ambos procedimientos la iteración directa de x e y es generalmente satisfactoria. Sin embargo, a veces se emplean los métodos de Wegstein o Newton-Raphson como promotores de aceleración de la convergencia.

El Ejemplo 7.1 es una aplicación de la Tabla 7.2 al problema de obtener las composiciones de salida y las velocidades de flujo para un flash isotérmico utilizando valores K que no dependen de la concentración y están tomados de la Fig. 7.5. El Ejemplo 7.2 trata un flash isotérmico utilizando la correlación de Chao-Seader para los valores K en conjunción con el algoritmo de la Fig. *7.46.*

Ejemplo 7.1 Una alimentación de 100 kmol/h que contiene 10, 20, 30, y 40 moles % de propano (3), n-butano (4), n-pentano (5) y n-hexano (6), respectivamente, entra en una columna de destilación a 100 psia (689,5 kPa) y 200°F (366,5°K). Suponiendo que existe equilibrio, ¿qué fracción de la alimentación entra como líquido y cuáles son las composiciones del líquido y del vapor?

Solución. Para las condiciones del flash, a partir de la Fig. 7.5*a*, $K_3 = 4{,}2$, $K_4 = 1{,}75$, $K_5 = 0{,}74$, $K_6 = 0{,}34$. Por tanto (7-l 1) para la raíz ψ se transforma en

$$0 = \frac{0.1(1-4.2)}{1+\psi(4.2-1)} + \frac{0.2(1-1.75)}{1+\psi(1.75-1)} + \frac{0.3(1-0.74)}{1+\psi(0.74-1)} + \frac{0.4(1-0.34)}{1+\psi(0.34-1)}$$

La solución de esta ecuación por el método de Newton utilizando una estimación inicial para ψ de 0,50 conduce a la siguiente secuencia de iteraciones

k	$\psi^{(k)}$	$f\{\psi^{(k)}\}$	$f'\{\psi^{(k)}\}$	$\psi^{(k+1)}$	$\left\lvert\frac{\psi^{(k+1)}-\psi^{(k)}}{\psi^{(k)}}\right\rvert$
1	*0.5000*	0.2515	0.6259	0.0982	0.8037
2	0.0982	-0.0209	0.9111	0.1211	0.2335
3	0.1211	-0.0007	0.8539	0.1219	0.0065
4	0.1219	0.0000	0.8521	0.1219	0.0000

Para este ejemplo la convergencia es muy rápida. La velocidad de flujo de vapor en equilibrio es $0{,}1219(100) = 12{,}19$ kmol/h y la velocidad de flujo de líquido en equilibrio es $(100 - 12{,}9) = 87{,}81$ kmol/h. Alternativamente, se podría determinar ψ por tanteo para obtener la curva de la Fig. 7.3, a partir de la cual la correcta raíz de ψ corresponde a $f\{\psi\} = 0$.

Las composiciones del líquido y el vapor calculadas a partir de (7-12) y (7-13) son:

	x	y
Propano	0.0719	0.302 1
n-Butano	0.1833	0.3207
n-Pentano	*0.3098*	*0.2293*
n-Hexano	*0.4350*	*0.1479*
	1.0000	1.0000

El grado de separación que se alcanza con un flash cuando las volatilidades relativas son muy elevadas se ilustra en la siguiente aplicación industrial.

c l

Ejemplo 7.2 En la hidrodealquilación térmica a alta presión y alta temperatura de tolueno a benceno $(C_7H_8 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4)$[4], se utiliza exceso de hidrógeno para minimizar el craqueo de aromáticos a gases ligeros. En la práctica, la conversión de tolueno es solamente del 70%. Para separar y recircular el hidrógeno, los 5 597 kmol/h de vapor caliente que salen de reactor se condensan parcialmente enfriando con agua hasta 100°F (310,8°K), separando las fases que se producen en una cámara de flash, tal como se indica en la Fig. 7.1*b*. Si la velocidad de flujo y la composición del efluente del reactor son las que se indican seguidamente, y la presión de la cámara de flash es 485 psia (3 344 kPa), calcúlense las composiciones de equilibrio y las velocidades de flujo del vapor y el líquido que salen de la cámara de flash.

Componente	*Fracción molar*
Hidrógeno (H)	0.3 1767
Metano (M)	0.58942
Benceno (B)	0.07147
Tolueno (T)	0.02144
	1.00000

Solución. La correlación de Chao-Seader para el valor *K* que se considera en la Sección 5.1 es adecuada para esta mezcla. Los cálculos de los valores *K* se realizan de la misma forma que en el Ejemplo 5.1. Puesto que los valores *K* dependen de la composición, se aplica uno de los algoritmos de la Fig. 7.4. Eligiendo la Fig. 7.4*a* y utilizando la opción de la línea de trazos con la correlación de Chao-Seader, se resuelve (7-l 1) por el procedimiento de Newton para generar valores de $\psi^{(k+1)}$ Los resultados se presentan en la Tabla 7.3. Para las tres primeras iteraciones los valores *K* varían considerablemente con las fracciones molares de las fases. Después las variaciones son mucho menores. Al cabo de siete iteraciones se alcanza la convergencia de la fracción vaporizada, pero se requieren tres iteraciones más para que las fracciones molares coincidan hasta la cuarta cifra significativa. Los flujos finales de vapor y líquido son 500,76 y 5096,24 kmol/h, respectivamente, con composiciones obtcnidas

Tabla 7.3 Resultados de la iteración del Ejemplo 7.2

Iteración k	Fracción vaporizada supuesta $\psi^{(k)}$	x H	x M	x B	x T	Fracción vaporizada calculada	$\frac{\psi^{(k-1)} - \psi^{(k)}}{\psi^{(k)}}$
[a] 1	0.500	—	—	—	—	0.98933	0.9787
2	0.98933	0.0797	0.5023	0.3211	0.0969	0.97137	0.0181
3	0.97137	0.0019	0.0246	0.6490	0.3245	0.94709	0.0250
4	0.94709	0.0016	0.0216	0.7118	0.2650	0.92360	0.0248
5	0.92360	0.0025	0.0346	0.7189	0.2440	0.91231	0.0122
6	0.91231	0.0035	0.0482	0.7147	0.2336	0.91065	0.0018
7	0.91065	0.0040	0.0555	0.7108	0.2297	0.91054	0.0001
8	0.91054	0.0041	0.0569	0.7099	0.2291	0.91053	0.0000
9	0.91053	0.0041	0.0571	0.7097	0.2291	0.91053	0.0000
10	0.91053	0.0041	0.0571	0.7097	0.2291	0.91053	0.0000

Iteración k	Fracción vaporizada supuesta $\psi^{(k)}$	y H	y M	y B	y T	Fracción vaporizada calculada	$\frac{\psi^{(k+1)} - \psi^{(k)}}{\psi^{(k)}}$
[a] 1	0.500	—	—	—	—		0.9787
2	0.98933	0.3850	0.6141	0.0008	0.0001	[illegible]	0.0181
3	0.97137	0.3317	0.6144	0.0459	0.0080	0.94709	0.0250
4	0.94709	0.3412	0.6316	0.0239	0.0033	0.92360	0.0248
5	0.92360	0.3455	0.6383	0.0144	0.0018	0.91231	0.0122
6	0.91231	0.3476	0.6409	0.0102	0.0013	0.91065	0.0018
7	0.91065	0.3484	0.6416	0.0089	0.0011	0.91054	0.0001
8	0.91054	0.3485	0.6417	0.0088	0.0010	0.91053	0.0000
9	0.91053	0.3485	0.6417	0.0088	0.0010	0.91053	0.0003
10	0.91053	0.3485	0.6417	0.0088	0.0010	0.91053	0.0000

Iteración k	Fracción vaporizada supuesta $\psi^{(k)}$	Valores K H	Valores K M	Valores K B	Valores K T	Fracción vaporizada calculada	$\frac{\psi^{(k+1)} - \psi^{(k)}}{\psi^{(k)}}$
[a] 1	0.500	17.06	4.32	0.00866	0.00302	0.98933	0.9787
2	0.98933	41.62	6.07	0.01719	0.00600	0.97137	0.0181
3	0.97137	85.01	11.59	0.01331	0.00501	0.94709	0.0250
4	0.94709	87.00	11.71	0.01268	0.00473	0.92360	0.0248
5	0.92360	86.20	11.54	0.01244	0.00461	0.91231	0.0122
6	0.91231	84.99	11.36	0.01235	0.00456	0.91065	0.0018
7	0.91065	84.30	11.26	0.01233	0.00455	0.91054	0.0001
8	0.91054	84.16	11.25	0.01233	0.00454	0.91053	0.0000
9	0.91053	84.15	11.24	0.01233	0.00454	0.91053	0.0000
10	0.91053	84.15	11.24	0.01233	0.00454	0.91053	0.0000

[a] Los valores K para la primera iteración fueron calculados a partir de $K_i = \gamma_{iL}^{\circ}$

de la décima iteración. Los valores finales de convergencia de las propiedades termodinámicas y los valores K son

Componente	ν_i°	γ_i	ϕ_V	K
Hidrógeno	17.06	5.166	1.047	84.15
Metano	4.32	2.488	0.956	11.24
Benceno	0.00866	1.005	0.706	0.01233
Tolueno	0.00302	1.000	0.665	0.00454

Puesto que la volatilidad relativa entre el metano y el benceno es (11,24/0,01233) = 911,6, se producirá una separación bastante nítida. Solamente el 0,87% del metano contenido en la alimentación aparece en el líquido en equilibrio y el 11,15% del benceno de la alimentación aparece en el vapor en equilibrio. Sólo el 0,12% del hidrógeno queda en el líquido.

c l

7.3 Cálculo de puntos de burbuja y de rocío

Una primera estimación de si una mezcla multicomponente producirá o no una mezcla de dos fases en equilibrio cuando se somete a una operación de flash, a una temperatura y presión dadas, puede obtenerse por inspección de los valores ***K.*** Si todos los valores ***K*** son mayores que la unidad, la fase que sale es vapor sobrecalentado por encima del punto ***de*** rocío (la temperatura y presión a las que se forma la primera gota de condensado). Si todos los valores ***K*** son menores que la unidad la única fase que sale es un líquido subenfriado por debajo del ***punto de burbuja*** (para el cual se forma la primera burbuja de vapor).

Un indicador preciso es el parámetro ψ, que estará comprendido entre cero y uno. Si $f\{\psi\} = f\{0\}$ en (7-l 1) es mayor que cero, la mezcla está por debajo de su punto de burbuja; y si $f\{0\} = 0$, la mezcla está a su punto de burbuja. Puesto que $\Sigma z_i = 1$, la ecuación (7-l 1) se transforma en

$$f\{\psi\} = f\{0\} = 1 - \sum_{i=1}^{C} z_i K_i \tag{7-18}$$

Por tanto, el criterio del punto de burbuja es

$$1 = \sum_{i=1}^{C} z_i K_i \tag{7-19}$$

con x, $= z_i$ e $y_i = K_i x_i$.

La ecuación (7-19) resulta útil para calcular la temperatura del punto de burbuja para una presión especificada o la presión del punto de burbuja para una temperatura dada.

Si $f\{\psi\} = f\{1\}$, (7-11) se transforma en

$$f\{\psi\} = f\{1\} = \sum_{i=1}^{C} \frac{z_i}{K_i} - 1 \tag{7-20}$$

Si $f\{1\} < 0$, la mezcla está por encima de su punto de rocío (vapor sobrecalentado). Si $f\{1\} = 1$, la mezcla está a su punto de rocío. En consecuencia, el criterio del punto de rocío es

$$\sum_{i=1}^{C} \frac{z_i}{K_i} = 1 \tag{7-21}$$

con $y_i = z_i$ ***y*** $x_i = y_i/K_i$.

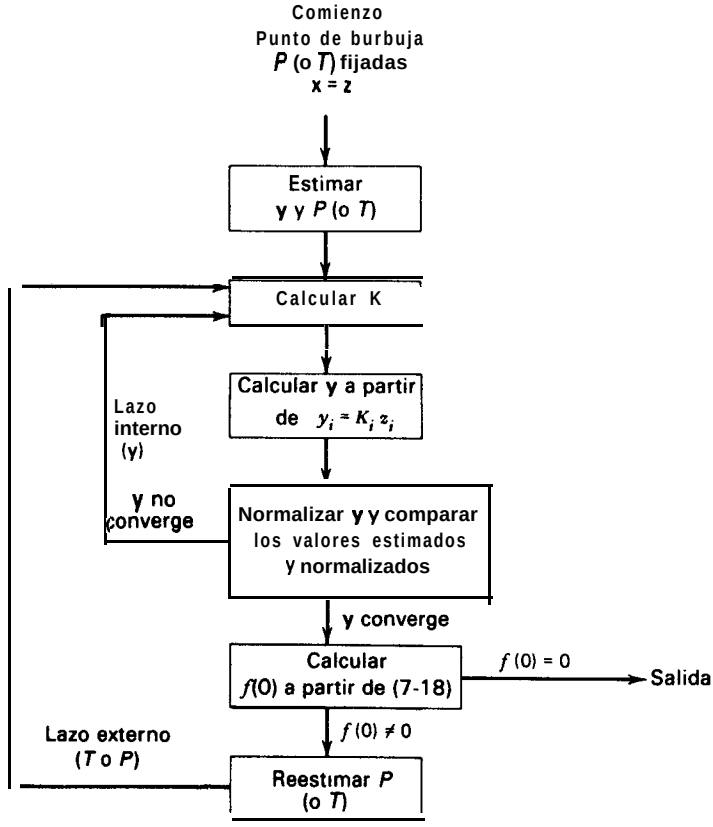


Figura 7.6 Algoritmo para la temperatura o presión del punto de burbuja cuando los valores K dependen de la composición.

Los criterios de los puntos de burbuja y de rocío, (7-19) y (7-21), son funciones altamente no lineales con respecto a la temperatura, pero en cambio moderadamente no lineales con respecto a la presión, excepto en la región de convergencia de la presión donde los valores K de especies muy ligeras o muy pesadas pueden variar drásticamente con la presión, tal como se indica en la Fig. 4.6. Por tanto, se requieren valores iterativos para calcular las condiciones de los puntos de burbuja y de rocío. Una excepción se presenta cuando es aplicable la ley de Raoult, tal como se describe en la Sección 4.6. La substitución de (4-75) en (7-18) conduce a una ecuación para el cálculo directo de la presión del punto de burbuja,

$$P_{\text{burbuja}} = \sum_{i=1}^{C} z_i P_i^s \qquad (7\text{-}22)$$

donde P_i^s es la presión de vapor de la especie i, que depende de la temperatura. Análogamente, a partir de (4-75) y (7-21), la presión del punto de rocío es

$$P_{\text{rocío}} = \left[\sum_{i=1}^{C} \frac{z_i}{P_i^s}\right]^{-1} \qquad (7\text{-}23)$$

Otra interesante excepción se presenta para mezclas en el punto de burbuja cuando los valores K se pueden expresar mediante la ley de Raoult modificada, (5-21). Substituyendo esta ecuación en (7-18) se obtiene

$$P_{\text{burbuja}} = \sum_{i=1}^{C} \gamma_i z_i P_i^s \qquad (7\text{-}24)$$

donde los coeficientes de actividad de la fase líquida se pueden calcular para temperaturas y composiciones conocidas por los métodos del Capítulo 5.

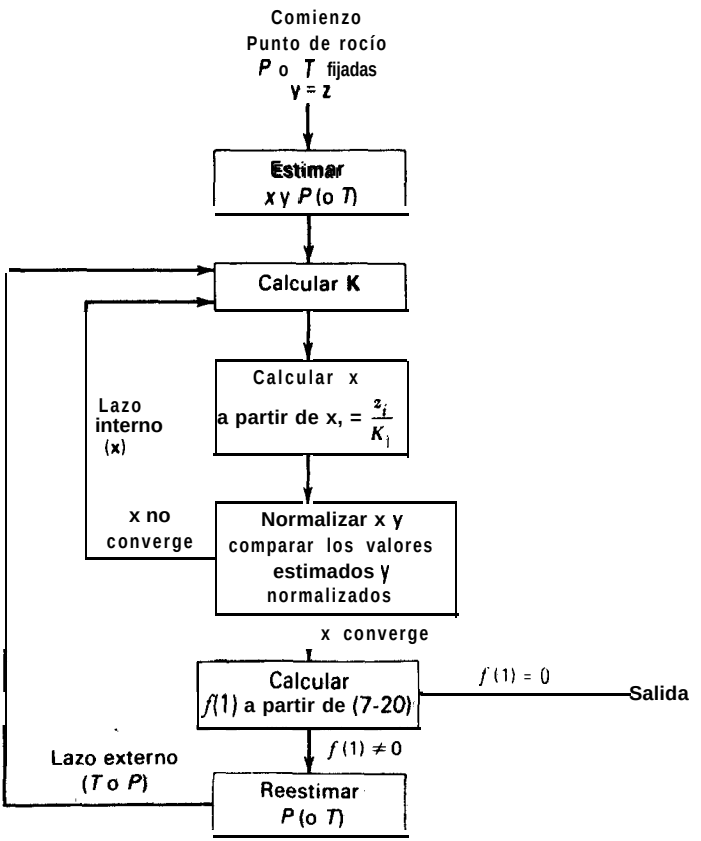


Figura 7.7 Algoritmo para la temperatura o la presión del punto de rocío cuando los valores K dependen de la composición.

Cuando los valores K son no lineales con respecto a la presión y la temperatura y dependen de la composición, se pueden emplear algoritmos como los de las Figs. 7.6 y 7.7. Para la resolución de (7-19) y (7-21) resulta conveniente el método de Newton-Raphson si los valores K se pueden expresar analíticamente en función de la temperatura o de la presión. En caso contrario, se puede utilizar el método de falsa posición. Desafortunadamente no está garantizado que ninguno de los métodos asegure la convergencia hacia la solución correcta. El método numérico de Muller,[3] aunque tedioso, resulta más seguro, especialmente para cálculos de temperatura del punto de burbuja cuando intervienen soluciones líquidas fuertemente no ideales.

Los cálculos de los puntos de burbuja y de rocío son útiles para calcular las condiciones de saturación de corrientes de líquido y de vapor, respectivamente. Es importante tener en cuenta que cuando se establece el equilibrio vapor-líquido, el vapor está a su punto de rocío y el líquido está a su punto de burbuja.

Ejemplo 7.3 Ha de separarse ciclopentano de ciclohexano por extracción líquido-líquido con metanol a 25°C. Calcúlese la presión del punto de burbuja utilizando las composiciones del equilibrio entre fases del Ejemplo 5.11.

Solución. Puesto que es admisible que la presión es baja, resulta adecuada la ley modificada de Raoult para el cálculo de los valores K. Por tanto, el punto de burbuja se puede obtener directamente a partir de (7-24). Se pueden utilizar los coeficientes de actividad calculados por la ecuación de van Laar en el Ejemplo 5.11. Las presiones de vapor de las especies puras se calculan a partir de la ecuación de Antoine (4-69) utilizando las constantes del Apéndice I. La ecuación (7-24) es aplicable tanto para la capa rica en metanol como para la capa rica en ciclohexano, ya que a partir de (4-31) $\gamma_i^{\mathrm{I}} x_i^{\mathrm{I}} = \gamma_i^{\mathrm{II}} x_i^{\mathrm{II}}$. Los resultados diferirán dependiendo de la exactitud de los coeficientes de actividad. Eligiendo la capa rica en metanol, se obtiene

	$x' = Z$	γ'	Presión de vapor, psia
Metanol	0.7615	1.118	2.45
Ciclohexano	0.1499	4.773	1.89
Ciclopentano	0.0886	3.467	6.14

$$P_{\text{burbuja}} = 1.118(0.7615)(2.45) + 4.773(0.1499)(1.89) + 3.467(0.0886)(6.14) = 5.32 \text{ psia} (36.7 \text{ kPa})$$

Un cálculo análogo basado en la capa rica en ciclohexano conduce a 5,66 psia (39,0 kPa), que es un 6,4% más elevado. Una presión superior a ésta evitará la formación de vapor en la correspondiente localización del proceso de extracción.

□

Ejemplo 7.4 Ha de separarse propileno de l-buteno por destilación con el fin de obtener un vapor destilado que contenga 90 moles % de propileno. Calcúlese la presión de operación de la columna suponiendo que la temperatura a la salida del condensador parcial es de 100°F (37,8°C), la mínima alcanzable con el agua de refrigeración. Determínese la composición del líquido de reflujo.

Solución. La presión de operación corresponde a una condición del punto de rocío para la composición del vapor destilado. La composición del reflujo corresponde a la del líquido en equilibrio con el vapor destilado a su punto de rocío. Como se indica en el Ejemplo 4.8, el propileno (P) y el l-buteno (B) forman una solución ideal. En la Fig. 4.4 se representan valores K para 100°F. Se puede utilizar el método de falsa posición[3] para realizar los cálculos iterativos escribiendo (7-21) en la forma

$$f\{P\} = \sum_{i=1}^{C} \frac{z_i}{K_i} - 1 \tag{7-25}$$

La relación de recursión para el método de falsa posición está basada en la suposición de que $f\{P\}$ es lineal con respecto a P, de tal forma que

$$P^{(k+2)} = P^{(k+1)} - f\{P^{(k+1)}\}\left[\frac{P^{(k+1)} - P^{(k)}}{f\{P^{(k+1)}\} - f\{P^{(k)}\}}\right] \tag{7-26}$$

Se requieren dos valores de P para comenzar con esta fórmula. Se eligen 100 psia y 190 psia. A 100 psia

$$f\{P\} = \frac{0.90}{1.97} + \frac{0.10}{0.675} - 1.0 = -0.3950$$

Las subsiguientes iteraciones conducen a

k	$P^{(k)}$, psia	K_P	K_B	$f\{P^{(k)}\}$
1	100	1.97	0.675	-0.3950
2	190	1.15	0.418	0.0218
3	185.3	1.18	0.425	-0.0020
4	185.7	1.178	0.424	−0.0001

Las iteraciones se terminan cuando $|P^{(k+2)} - P^{(k+1)}|/P^{(k+1)} < 0{,}0001$.

Está indicada una presión de operación de 185,7 psia (1 279,9 kPa) a la salida del condensador parcial. La composición del líquido de reflujo se obtiene a partir de x, $= z_i/K_i$ con el resultado

	Fracción molar de equilibrio	
Componente	Vapor destilado	Líquido de reflujo
Propileno	0.90	0.764
I-Buteno	0.10	0.236
	1.00	1.000

□

7.4 Flash adiabático

Cuando la presión de una corriente líquida 'de composición, velocidad de flujo y temperatura (o entalpía) conocidas, se reduce adiabáticamente a través de una válvula, tal como se indica en la Fig. 7.1*a*, se puede realizar un cálculo de flash adiabático para determinar la temperatura, composiciones y velocidades de flujo que resultan para las corrientes de vapor y líquido en equilibrio para una presión especificada de la cámara de flash. En este caso se aplica el procedimiento de la Fig. 7.4*a* en una forma iterativa, como en la Fig. 7.8, eligiendo la temperatura T_V como variable de iteración, cuyo valor se supone. Después se determinan ψ, x, y y L como para un flash isotérmico. El valor supuesto de T_V (igual a T_L) se contrasta mediante un balance de entalpía obtenido combinando (7-15) para Q = 0 con (7-14), con el fin de obtener

$$f\{T_V\} = \frac{\psi H_V + (1-\psi)H_L - H_F}{1000} = 0 \qquad (7\text{-}27)$$

donde la división por 1 000 da lugar a (7-27) del orden de la unidad. El método de falsa posición se puede utilizar para iterar sobre la temperatura T_V hasta que $|T_V^{(k+1)} - T_V^{(k)}|/T_V^{(k)} < 0{,}0001$. El procedimiento se facilita cuando las mezclas forman soluciones ideales, o cuando los valores K pueden estimarse a partir de $K_i = \nu_{iL}^o$.

El algoritmo de la Fig. 7.8 resulta muy conveniente cuando (7-l 1) no es sensible a T_V. Este es el caso de mezclas con amplio intervalo de ebullición como en el Ejemplo 7.2. Para mezclas con estrecho intervalo de ebullición (p. e., isómeros), el algoritmo puede fracasar si (7-l 1) es extremadamente sensible al valor de T_V. En

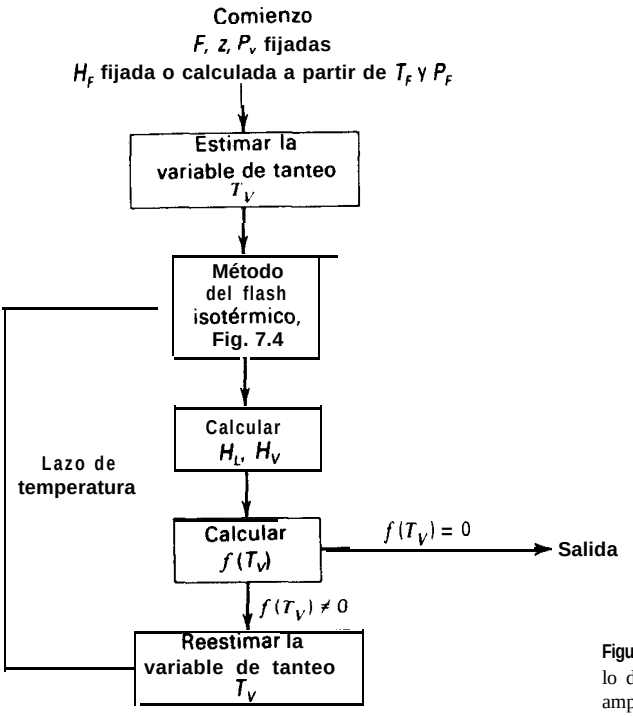


Figura 7.8 Algoritmo para el cálculo de flash adiabático de mezclas con amplio intervalo de ebullición.

este caso es preferible seleccionar ψ como variable de tanteo y obtener T_V por resolución iterativa de (7-l 1)

$$f\{T_V\} = \sum_{i=1}^{C} \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + \psi(K_i - 1)} = 0 \tag{7-28}$$

después se obtienen x e y a partir de (7-12) y (7-13), respectivamente, para luego obtener directamente ψ de (7-27) teniendo en cuenta que

$$f\{\psi\} = \frac{\psi H_V + (1 - \psi)H_L - H_F}{1000} = 0 \tag{7-29}$$

a partir de la cual

$$\psi = \frac{H_F - H_L}{H_V - H_L} \tag{7-30}$$

Si ψ obtenido a partir de (7-3Q) no es igual al valor de ψ supuesto para resolver (7-28), se utiliza el nuevo valor de ψ para comenzar nuevamente el lazo con (7-28).

En casos raros, tanto (7-11) como (7-27) pueden ser muy sensibles a ψ y T_V, y ninguno de los anteriores procedimientos de tanteo puede converger. Por tanto, es necesario combinar (7-12) y (7-13) con (7-27) para dar

$$f_2\{\psi, T_V\} = \frac{\psi H_V\{T_V, \psi\} + (1-\psi)H_L\{T_V, \psi\} - H_F}{1000} = 0 \qquad \textbf{(7-31)}$$

y resolver esta ecuación no lineal simultáneamente con la ecuación (7-l 1), también no lineal, en la forma

$$f_1\{\psi, T_V\} = \sum_{i=1}^{C} \frac{z_i[1 - K_i\{T_V\}]}{1 + \psi[K_i\{T_V\} - 1]} = 0 \qquad \textit{(7-32)}$$

Ejemplo 7.5 El líquido en equilibrio procedente de la cámara de flash a 100°F y 485 psia del Ejemplo 7.2 entra como alimentación de un estabilizador para separar el hidrógeno y el metano que quedan. La presión en el plato de alimentación del estabilizador es de 165 psia (1 138 kPa). Calcúlese el porcentaje de vaporización de la alimentación si la presión disminuye adiabáticamente desde 485 hasta 165 psia debido a la caída de presión en la válvula y en la conducción.

Solución. Este problema se resuelve por medio de un cálculo de flash adiabático utilizando la correlación de Chao-Seader para el valor K y las correspondientes ecuaciones de entalpía de Edmister, Persyn y Erbar de la Sección 5.1. La entalpía H_F de la alimentación líquida a 100°F y 485 psia es -5 183 Btu/lb-mol (-12,05 MJ/kmol), calculada en la forma que se indica en el Ejemplo 5.3. Se aplica el algoritmo de flash adiabático de la Fig. 7.8, puesto que el intervalo de ebullición de la mezcla es amplio. Para una etapa de flash isotérmico se utiliza el algoritmo de la Fig. 7.4*a* con los procedimientos de Rachford-Rice y Newton. Se requieren dos suposiciones iniciales para la temperatura de equilibrio para iniciar el método de falsa posición en el lazo de temperatura de la Fig. 7.8. Tales temperaturas se toman $T_1 = 554{,}7°R$ y $T_2 = (1{,}01)T_1$. Los resultados para los lazos de temperatura son:

m, Lazo de iteración de la temwratura	$T^{(m-1)}$, °F	$T^{(m)}$, °F	Fracción de vapor, ψ	H_V, Btu/lbmol	H_L, Btu/lbmol	$f\{T_V\}$, (7-27)	$T^{(m+1)}$, °F	$\frac{T^{(m+1)} - T^{(m)}}{T^{(m)} + 459.7}$
1	—	95.0	0.03416	4365	-5589	-0.0660	—	—
2	95.0	100.547	0.03462	4419	−5484	0.0418	98.397	0.00384
3	100.547	98.397	0.03444	4398	-5525	0.0002	98.407	0.00020

Se obtiene convergencia después de solamente tres iteraciones en el lazo de temperatura debido a que (7-l 1) es muy insensible al valor supuesto de T_V. Se necesitaron de seis a siete

iteraciones para cada uno de los tres pasos del procedimiento del flash isotérmico. Las corrientes finales en equilibrio a 98,4°F (una caída de temperatura de 1,6°F) y 165 psia son

Componente	Vapor en equilibrio lb-mol/h	Líquido en equilibrio lb-mol/h	Valor K
Hidrógeno	1.87	0.20	255.8
Metano	15.00	13.58	30.98
Benceno	0.34	355.07	0.0268
Tolueno	0.04	114.66	0.00947
	17.25	483.51	

Solamente se vaporiza el 3,44% de la alimentación

□

7.5 Otras especificaciones del flash

En la Fig. 7.9 se muestra una representación esquemática de un flash o condensación parcial de equilibrio. La presión puede reducirse o no a través de la válvula. En la práctica la transmisión de calor, cuando se emplea, se realiza normalmente en un cambiador de calor situado aguas arriba, tal como se indica en la Fig. 7.1*a*, en vez de hacerlo en la cámara de flash. En el esquema, Q puede ser cero, positivo 0 negativo.

En general, puede haber un gran número de grupos de especificaciones para los cálculos de flash. En la Tabla 7.4 se presentan algunas de interés. En todos los casos se suponen conocidas la velocidad de flujo de la alimentación F, la composición z_i, la presión P_F y la temperatura T_F (o la entalpía H_F). Los casos 6, 7 y 8 deberán utilizarse con extrema precaución, debido a que las soluciones válidas sólo son generalmente posibles para regiones muy restringidas de las fracciones molares del vapor y/o del líquido en equilibrio. Un tratamiento preferible para determinar el grado aproximado de separación posible entre dos componentes clave de una sola etapa de flash es utilizar el caso 5, donde V se toma igual a las cantidades del

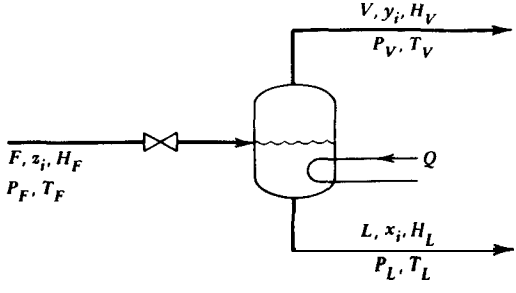


Figura 7.9 Flash general de equilibrio.

Tabla 7.4 Especificaciones para cálculos de flash

Caso	Variables especificadas	Tipo de flash	Variables de salida
1	P_V, T_V	Isotérmico	Q, V, y_i, L, x_i
2	P_V, $Q = 0$	Adiabático	T_V, V, y_i, L, x_i
3	P_V, $Q \neq 0$	No adiabático	T_V, V, y_i, L, x_i
4	P_V, L	Porcentaje de líquido	Q, T_V, V, y_i, x_i
5	P_V(o T_V), V	Porcentaje de vapor	Q, T_V(o P_V), y_i, L, x_i
6	P_V, x_j(o $x_j L$)	Pureza de líquido	Q, T_V, V, y_i, L, $x_{i\neq j}$
7	P_V(o T_V), y_j(o $y_j V$)	Pureza de vapor	Q, T_V(o P_V), V, $y_{i\neq j}$, L, x_i
8	y_j(o $y_j V$), x_k(o $x_k L$)	Separación	Q, P_V, T_V, V, $y_{i\neq j}$, L, $x_{i\neq k}$

clave ligero y la especie más ligera de la alimentación. Para este caso se puede construir un algoritmo encajando uno de los procedimientos de flash isotérmico de la Fig. 7.4 en un lazo iterativo donde los valores de T_V, se suponen hasta que se genera el valor especificado de V (o JI).

7.6 Destilación de flash en múltiple etapa

Una destilación de flash en una sola etapa generalmente produce un vapor que es sólo algo más rico en los constituyentes de menor temperatura de ebullición que la alimentación. Un mayor enriquecimiento se puede alcanzar mediante una serie de destilaciones de flash en las que el vapor de una etapa se condensa y se somete nuevamente a flash. En principio se podría obtener la pureza deseada del producto mediante esta técnica utilizando un número adecuado de etapas. Sin embargo, en la práctica, la recuperación de producto sería pequeña, los requerimientos de calor y refrigeración elevados, y además se obtendrían cantidades relativamente grandes de distintos productos líquidos.

Considérese, como ejemplo, la Fig. 7. 10*a* donde se separa n-hexano (H) de n-octano mediante una serie de tres etapas de flash a 1 atm (se ignora la caída de presión y la necesidad de bombas). La alimentación que entra en la primera etapa de flash es un líquido en el punto de burbuja con una composición equimolar y cuya velocidad de flujo es 100 lbmol/h. Un cálculo de la temperatura de burbuja conduce a 192,3°F. Utilizando el caso 5 de la Tabla 7.4, donde el flujo de vapor que sale de la etapa 1 se toma igual a la cantidad de n-hexano que entra como alimentación a la etapa 1, se muestran las fases calculadas en equilibrio a la salida. El vapor V_1 se enriquece hasta una fracción molar de hexano de 0,690. El requerimiento de calor es 751 000 Btu/h. El vapor en equilibrio que sale de la etapa 1 se condensa para formar un líquido en el punto de burbuja con unas necesidades de refrigeración de 734 000 Btu/h. Repitiendo los cálculos de flash para las etapas 2 y 3 se ob-

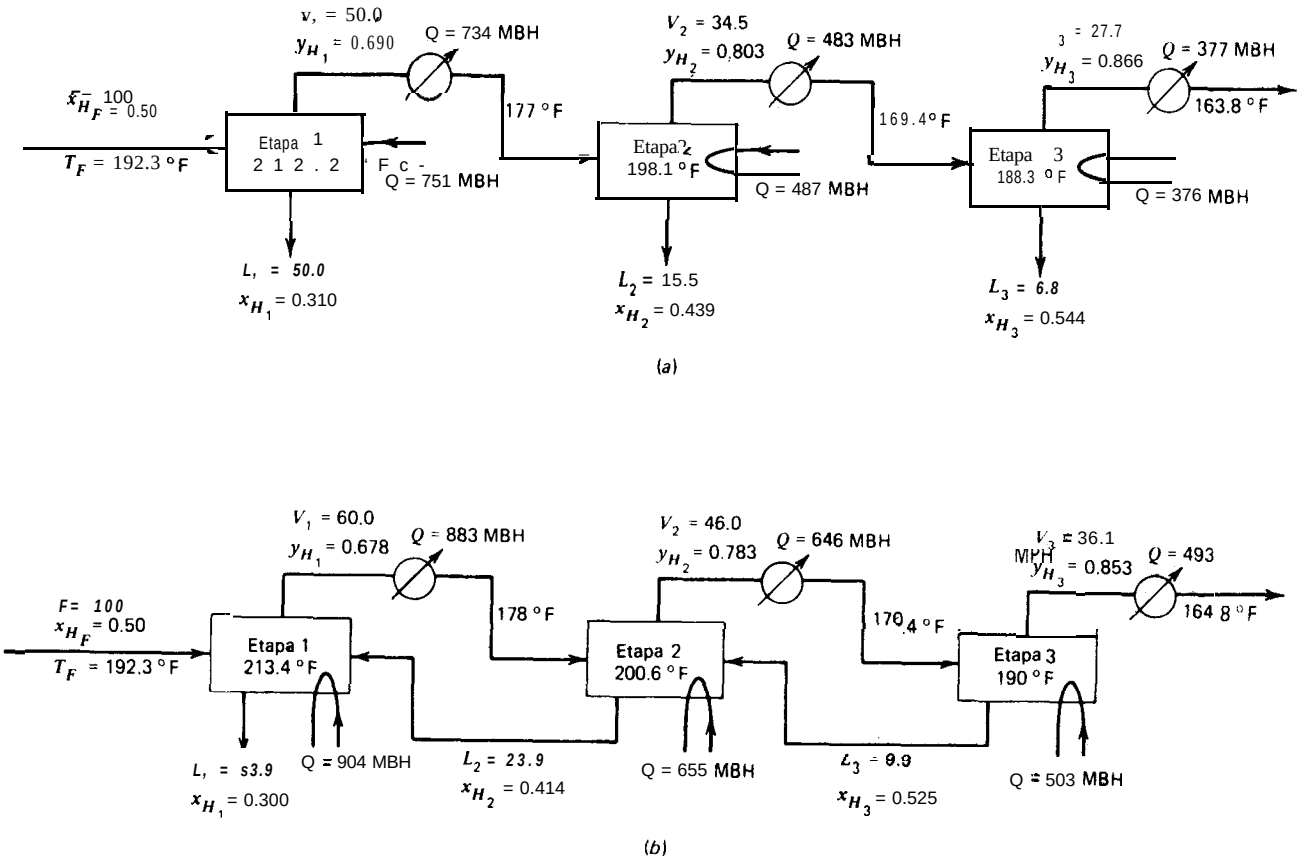


Figura 7.10 Operaciones de flash sucesivas para la recuperación de hexano en octano. (*a*) Sin recirculación. (b) Con recirculación. Las velocidades de flujo están expresadas en libra-mol por hora. MBH = 1000 Btu/h.

tienen los resultados que se indican. Para cada etapa, el flujo molar de vapor que sale se toma igual a los moles de hexano que entran en la etapa. La riqueza del n-hexano pasa de 50 moles % en la alimentación hasta 86,6 moles % en el producto final del vapor condensado, pero la recuperación de hexano es solamente de $27{,}7(0{,}866)/50 = 48\%$. El requerimiento total de calefacción es 1 614 000 Btu/h y el total de productos líquidos 72,3 lb-mol/h.

Comparando las alimentaciones y los productos líquidos de dos etapas contiguas se observa que el líquido de la etapa siguiente y la alimentación de la etapa anterior contienen ambos menos hexano que la alimentación que entra en la etapa posterior. Por tanto, si se recirculan las corrientes intermedias, mejorará la recuperación de hexano. Este esquema del proceso se representa en la Fig. 7.10*b*, donde nuevamente la fracción molar vaporizada en cada etapa es igual a la fracción molar de hexano de las alimentaciones combinadas que entran en la etapa. La fracción molar de hexano en el producto final de vapor condensado es 0,853, ligeramente inferior a la que se alcanza por sucesivas etapas de flash sin recirculación. Sin embargo, el uso de la recirculación aumenta la recuperación de hexano desde 48 hasta 61,6%. Según se indica en la Fig. 7. 10*b*, el incremento en la recuperación de hexano va acompañado de un aumento de aproximadamente 28% en las necesidades de calefacción y refrigeración. Si se utiliza el mismo grado de calefacción y refrigeración para el esquema sin recirculación de la Fig. 7. 10*a* que el utilizado en 7. 10*b*, la fracción molar de hexano y_{H3} se reduce desde 0,866 hasta 0,815, pero la recuperación de hexano aumenta hasta $36{,}1(0{,}8\ 15)/50 = 58{,}8\%$.

En ambas disposiciones sucesivas de flash de la Fig. 7.10 interviene un número considerable de cambiadores de calor y de bombas. Excepto para la etapa 1, los cambiadores de calor de la Fig. 7.10*a* se pueden eliminar si los dos condensadores totales intermedios se convierten en condensadores parciales con capacidades de 247 MBH" (734 - 487) y 107 MBH (483 - 376). La capacidad total de calentamiento es ahora de solamente 751 000 Btu/h, y la capacidad total de enfriamiento es de 731 000 Btu/h. Análogamente, si se retiran los calentadores de las etapas 2 y 3 de la Fig. 7.106, convirtiendo los dos condensadores totales en condensadores parciales, la capacidad total de calentamiento es 904 000 Btu/h (20% mayor que en el caso de no existir recirculación), y la capacidad de enfriamiento es 864 000 Btu/h (18% mayor que sin recirculación).

En la Fig. 7.1 la se muestra una considerable simplificación de la técnica de etapas sucesivas de flash con recirculación. Todo el calor que se requiere es comunicado en un ebullidor de alimentación adosado a la etapa 1, mientras que la refrigeración total se utiliza en el extremo opuesto con el fin de condensar totalmente el vapor que sale de la etapa 3. El exceso de condensado que destila se retorna como reflujo a la etapa de cabeza, desde la cual pasa sucesivamente de una etapa

"MBH = 1000 Btu/h.

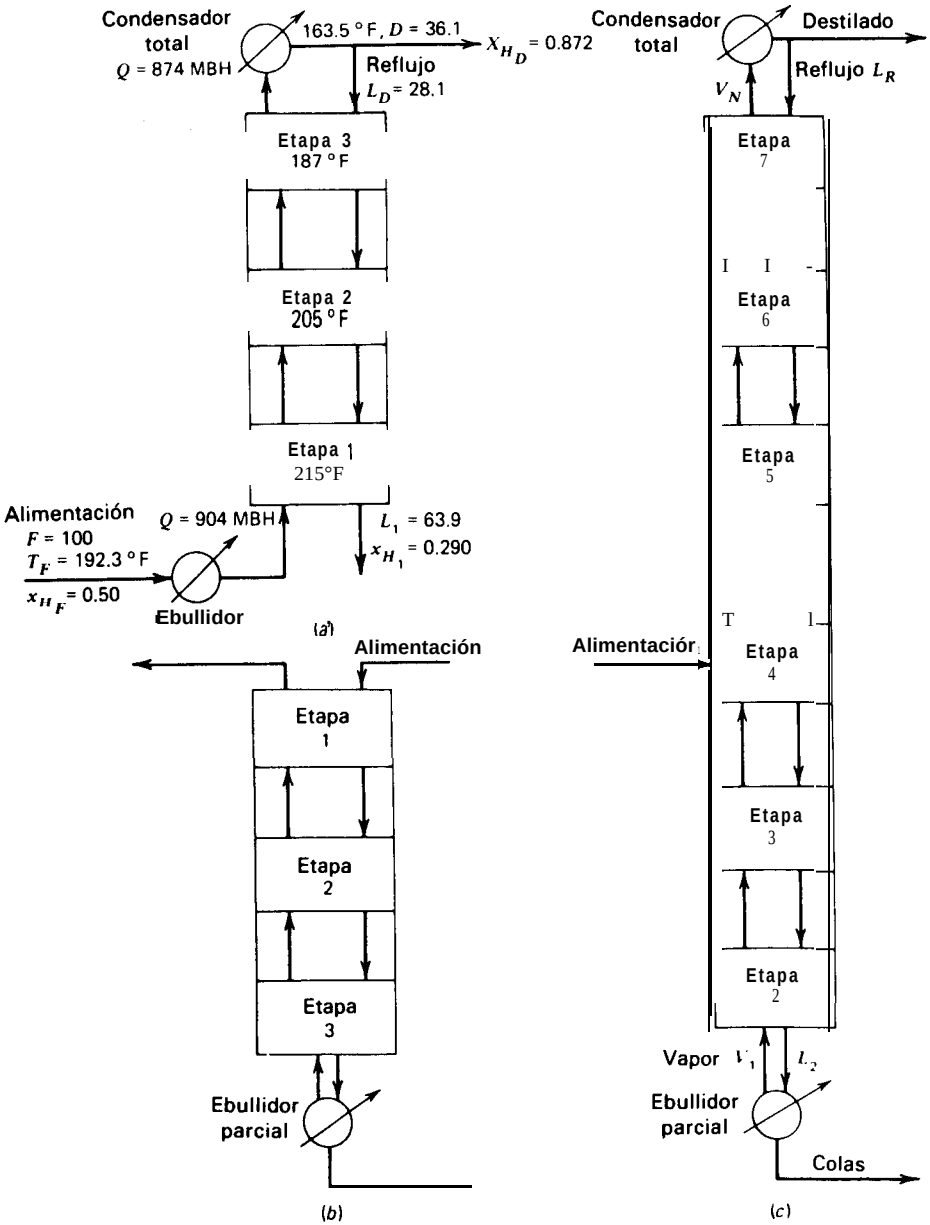


Figura 7.11 Disposiciones de sucesivas etapas adiabáticas de flash. (a) Sección de rectificación. ***(b)*** Sección de agotamiento. (c) Destilación en múltiple etapa.

a otra en contracorriente con el flujo de vapor. La disposición vertical de las etapas adiabáticas elimina la necesidad de colocar bombas entre las etapas, y todas las etapas pueden estar contenidas dentro de una sola pieza del equipo. Este conjunto de etapas se denomina una sección ***de rectificación.*** Tal como se indica en el Capítulo 17, una disposición de este tipo puede ser termodinámicamente ineficaz debido a que el calor se comunica a la temperatura más elevada y se retira a la temperatura más baja.

El número de grados de libertad para la disposición de la Fig. 7.1 la, de acuerdo con lo que se ha visto en el Capítulo 5, es (C + 2N + 10). Si se especifican todas las condiciones independientes de la alimentación, el número de etapas (3), las presiones de todas las etapas y elementos (1 atm), el punto de burbuja del líquido que sale del condensador, así como condiciones adiabáticas para las etapas y el divisor de reflujo, quedan solamente dos grados de libertad. Especificando estos como una capacidad de calentamiento del ebullidor y un flujo de destilado iguales a los de la Fig. 7. 10*b*, los cálculos conducen a una fracción molar de 0,872 para el hexano en el destilado. Este resultado es algo mayor que el que se muestra en la Fig. 7.106.

Los mismos principios en virtud de los cuales se ha llegado a la conclusión de que la disposición de múltiples etapas adiabáticas con flujo en contracorriente es ventajosa para la concentración de un componente ligero en el producto de cabeza, pueden aplicarse para la concentración de un componente pesado en el producto de cola, tal como se representa en la Fig. 7.1 ***lb.*** Un conjunto de etapas de este tipo recibe el nombre de una ***sección de agotamiento.***

7.7 Combinaciones de etapas de rectificación y agotamiento (Algoritmo MSEQ)

La Fig. 7.1 lc corresponde a una combinación de las Figs. 7.1 la y 7.1 *lb* con una alimentación líquida, y es una columna completa para el enriquecimiento y agotamiento de una alimentación con el fin de efectuar una mayor separación de los componentes clave ligero y pesado de la que puede conseguirse con solamente cualquiera de las secciones de enriquecimiento o agotamiento por separado. Las etapas adiabáticas de flash se sitúan por encima y por debajo de la alimentación, El líquido de reflujo que se recircula L_R se produce en el condensador y el vapor que asciende se genera en el ebullidor. Las relaciones de reflujo en las partes superior e inferior del aparato son, respectivamente, L_R/V_N y L_2/V_1. Todos los flujos circulan en contracorriente. Este tipo de acoplamiento es muy ampliamente utilizado en la industria para destilaciones de múltiple etapa. Modificaciones de esta disposición general se utilizan para la mayor parte de las operaciones de separación en múltiple etapa que se indican en la Tabla 1.1.

Las etapas de rectificación situadas por encima del punto de introducción de la alimentación purifican el producto ligero poniéndolo sucesivamente en **contacto** con líquido de reflujo más rico. Las etapas de agotamiento situadas por debajo de la alimentación aumentan la recuperación del producto ligero debido a que el vapor, relativamente pobre en componentes volátiles, tiende a eliminar del líquido a los mismos. Para el caso de un producto pesado las funciones están invertidas: la sección de agotamiento aumenta su pureza y la sección de enriquecimiento su recuperación.

Se pueden aplicar algoritmos para la destilación de múltiple etapa con reflujo, basados en los desarrollados para las destilaciones de flash para una sola etapa. Aun cuando no son ampliamente utilizados a escala industrial, debido a que resultan menos efectivos que los métodos que se describen en el Capítulo 15, el algoritmo de flash etapa a etapa (MSEQ), que se presenta seguidamente, es altamente instructivo, estable para el cálculo, y muy versátil. Considérese la Fig. 7.12, que es una columna de cuatro etapas, con un ebullidor como primera etapa y un condensador

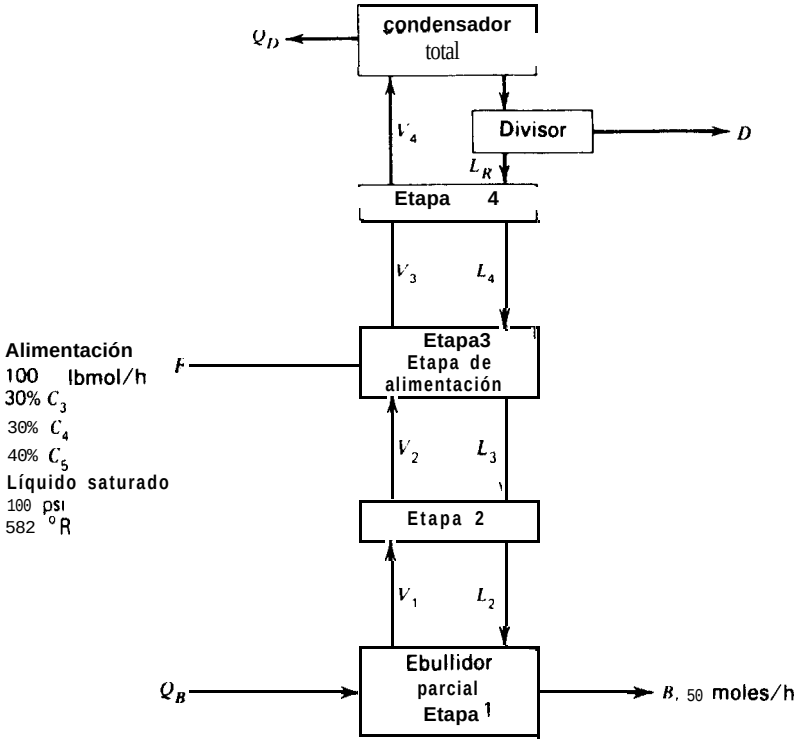


Figura **7.12 Columna de destilación de cuatro** etapas.

total. La etapa 3 recibe una alimentación de 100 lb-mol/h de un líquido saturado a la presión de la columna de 100 psi (68,94 kPa) y 582°F (323,3°K) y con porcentajes molares de 30, 30 y 40 de propano, n-butano y n-pentano, respectivamente. Otras especificaciones son etapas y divisores adiabáticos, condiciones isobáricas, un flujo de cola B de 50 lb-mol/h, reflujo saturado y una relación de reflujo $L_R/D = 2$, teniendo así en cuenta los restantes (C + 2N + 9) grados de libertad relacionados en la Tabla 6.2.

Para calcular las variables de salida se realizan repetidos cálculos de flash. Sin embargo, se requiere un cálculo iterativo debido a que inicialmente no se conocen las corrientes de entrada a una etapa o elementos particulares. Un método propuesto por McNeil y Motard[6] consiste en proceder repetidamente hacia abajo y arriba en la columna hasta que en las iteraciones sucesivas se alcanza una aceptable tolerancia en la convergencia de las variables de salida. Este procedimiento es análogo a la puesta en marcha de una columna de destilación. Se comienza en la etapa 3, donde se introduce la alimentación conocida. Las variables desconocidas se toman inicialmente como cero pero se substituyen de forma continua por los últimos valores calculados a medida que se realizan las iteraciones.

Iteración 1. (Hacia abajo desde la alimentación y hacia arriba desde el divisor de reflujo)

(a) *Etapa* 3. Con las corrientes desconocidas L_4 y V_2, un flash adiabático da simplemente $\mathbf{L}_3$, $\mathbf{x}_3$ y T_3 iguales a los correspondientes valores para la alimentación.

(b) *Etapa 2.* Con la corriente desconocida *VI,* un flash adiabático da simplemente L_2, $\mathbf{x}_2$ y T_2 iguales a L_3, $\mathbf{x}_3$ y T_3, respectivamente.

(c) *Etapa 1, Ebullidor parcial.* Con la corriente L_2 conocida y la velocidad de flujo de la corriente B especificada, un balance total de materia da $V_1 = (L_2 - B) = (100 - 50) = 50$ lb-mol/h. Con el fin de obtener esta velocidad de flujo para *VI,* se realiza un flash procentual de vapor (Caso 5, Tabla 7.4) para dar Q_B, *TI,* $\mathbf{y}_1$ y XE. El algoritmo para este tipo de flash se muestra en la Fig. 7.13.

(d) *Etapa* 2. Con las estimaciones iniciales de las corrientes L_3 y V_1 ahora disponibles se aplica de nuevo un flash adiabático a la etapa 2 utilizando un algoritmo similar al de la Fig. 7.8, donde "*F* fijada" se refiere aquí a L_3 más V_1. Se determinan así las variables iniciales de salida para la corriente V_2 y un conjunto revisado de las variables de salida para la corriente L_2.

(e) *Etapa* 3. Con la corriente L_4, todavía desconocida, pero la corriente *F* conocida y una estimación inicial ahora disponible para la corriente V_2, se aplica de nuevo un flash adiabático a la etapa 3.

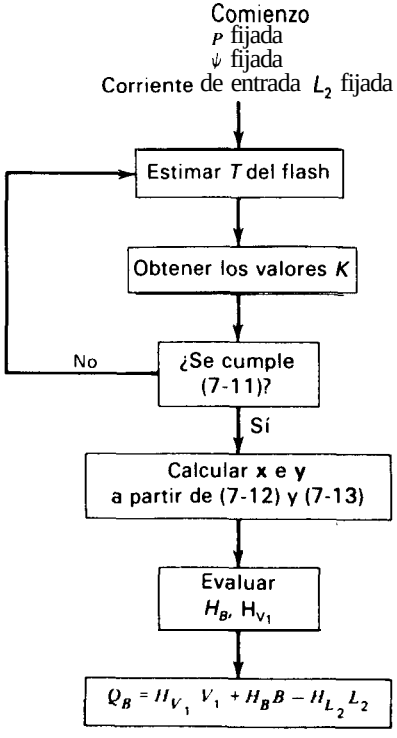


Figura 7.13 Algoritmo de **flash porcentual de vapor** para un ebullidor parcial.

(f) *Etapa* 4. Con solamente una estimación inicial de la corriente V_3, disponible a partir del cálculo previo de la etapa 3, un flash adiabático, permaneciendo la corriente L_4 igual a cero, da una estimación inicial de la corriente V_4 idéntica a la corriente V_3.

(g) ***Condensador total.*** La corriente V_4 condensa para dar un líquido saturado de temperatura T_D, calculada por un punto de burbuja, y una capacidad del condensador Q_D, calculada mediante un balance de entalpía.

(h) ***Divisor de reflujo.*** La corriente condensada V_4 se divide de acuerdo con la relación de reflujo especificada $(L_R/D) = 2$. Por tanto, $D = V_4/[1 + (L_R/D)]$ y $L_R = (V_4 - D)$. Durante la, primera estimación se generan vapor en el ebullidor y reflujo pero en cantidades menores que las que eventualmente convergen en estado estacionario.

Iteración 2. (Hacia abajo desde la etapa 4 y hacia arriba desde el divisor de reflujo)

La segunda iteración comienza con las estimaciones iniciales para casi todas las corrientes. Una excepción es la corriente L_4, para la que no se necesita estimación.

Las estimaciones iniciales de las corrientes V_3 y L_R se utilizan en un cálculo de flash adiabático para la etapa 4 con el fin de determinar una estimación inicial de la corriente L_4. Posteriormente, se aplican cálculos de flash siguiendo el orden de las etapas 3, 2 y 1, y después se retrocede en la columna para las etapas 2, 3 y 4 siguiendo por el condensador total y el divisor de reflujo. Al terminar la segunda iteración, generalmente todos los flujos internos de vapor y líquido han aumentado con respecto a los valores generados durante la primera iteración.

Posteriores iteraciones

Las iteraciones continúan hasta que sucesivos valores de Q_B, Q_D y todos los valores de V, de L, de T, de x y de y no difieren más que en una tolerancia especificada. En particular, el valor de la velocidad de flujo de D debe satisfacer el balance global de materia $F = (D + B)$.

La anterior técnica de cascada de flash constituye un cálculo iterativo riguroso, exento de suposiciones y completamente estable, de las velocidades de flujo, temperaturas y composiciones de las corrientes desconocidas, así como de las capacidades del ebullidor y el condensador. Sin embargo, la velocidad de convergencia es relativamente lenta, especialmente para las relaciones de reflujo elevadas, debido a que las velocidades de flujo de líquido y vapor para todas las corrientes son inicialmente cero, excepto F y B, y a que solamente $(F - B - D)$ moles se adicionan a la columna en cada iteración. Otro inconveniente de este método de flash de etapa múltiple (MSEQ) reside en que se requiere un flash adiabático para obtener la temperatura de cada etapa. La mayor parte de los métodos que se consideran en el Capítulo 15 son más rápidos debido a que comienzan con suposiciones para todas las velocidades de flujo y temperaturas de cada etapa, las cuales se van afinando en cada iteración.

Referencias bibliográficas

1. Hughes, R. R., H. D. Evans, and C. V. Sternling, *Chem. Eng. Progr., 49,* 78-87 (1953).
2. Rachford, H. H., Jr., and J. D. Rice, *J. Pet. Tech., 4* (10), Section 1, p. 19, and Section 2, p. 3 (October, 1952).
3. Perry, R. H., and C. W. Chilton, Eds, *Chemical Engineers' Handbook,* 5th ed, McGraw-Hill Book Co., New York, 1973, 2-53 to 2-55.
4. Seader, J. D., and D. E. Dallin, *Chemical Engineering Computing,* AIChE Workshop Series, 1, 87-98 (1972).
5. Muller, D. E., *Math. Tables Aids Comput.,* **10, 205–208** (1956).
6. McNeil, L. J., and R. L. Motard, "Multistage Equilibrium Systems," *Proceedings of GVC/AIChE Meeting at Munich,* Val. II, C-5, 3 (1974).

Problemas

7.1 Un líquido que contiene 60 moles % de tolueno y 40 moles % de benceno entra como alimentación continua a una unidad de destilación de una sola etapa que opera a la presión atmosférica. ¿Qué porcentaje del benceno contenido en la alimentación sale con el vapor si el 90% del tolueno que entra con la alimentación sale con el líquido? Supóngase una volatilidad relativa de 2,3 y obténgase la solución gráficamente.

7.2 Utilizando los diagramas y-x y T-y-x de las Figs. 3.3 y 3.4, determínese la temperatura, cantidades y composiciones de las fases de vapor y líquido en equilibrio a 101 kPa, para las siguientes condiciones con 100 kmol de mezcla de nC$_6$(H) y nC$_8$(C).

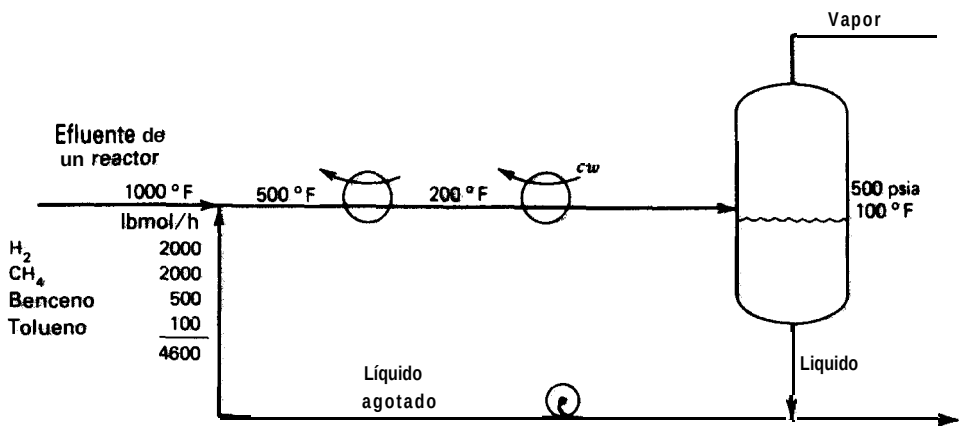
(a) $z_H = 0.5$, $\psi = 0.2$.
(b) $z_H = 0.4$, $y_H = 0.6$.
(c) $z_H = 0.6$, $x_C = 0.7$.
(d) $z_H = 0.5$, $\psi = 0$.
(e) $z_H = 0.5$, $\psi = 1.0$.
(f) $z_H = 0.5$, $T = 200°F$.

7.3 Una mezcla líquida consistente en 100 kmol con 60 moles % de benceno, 25 moles % de tolueno y 15 moles % de o-xileno se somete a una operación de flash a 1 atm y 100°C.

(a) Calcúlense las cantidades de líquido y vapor que se forman así como sus composiciones.
(b) Repítanse los cálculos para 100°C y 2 atm.
(c) Repitanse los cálculos para 105°C y 0,1 atm.
(d) Repítanse los cálculos para 150°C y 1 atm.

Considérense soluciones ideales y utilícese la ecuación de Antoine.

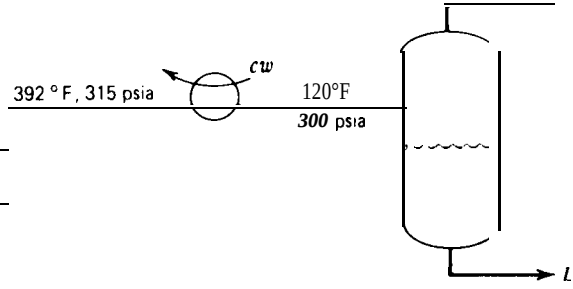
7.4 El sistema que se representa seguidamente se utiliza para enfriar el efluente de un reactor y separar los gases ligeros de los hidrocarburos más pesados. Calcúlese la composición y la velocidad de flujo del vapor que sale de la cámara de flash. ¿Influye sobre el resultado la velocidad de flujo del líquido agotado?



Valores ***K*** para los componentes a 500 psia y 100°F:

	K
H?	80
CH_4	10
Benceno	0.010
Tolueno	0.004

1.5 La mezcla que se muestra a continuación se condensa parcialmente y se separa en dos fases. Calcúlense las cantidades y composiciones de las fases en equilibrio, ***V y L***.



	Kmol/h
H_2	72.53
Ni	7.98
Benceno	0.13
Ciclohexano	150.00

1.6 Determínese la condición fásica de una corriente que tiene la siguiente composición a 7,2°C **y 2 620** kPa

Componente	*Kmol/h*
N_2	1.0
C_1	**124.0**
C_2	**87.6**
C_3	**161.6**
nC_4	**176.2**
nC_5	58.5
nC_6	**33.7**

7.7 Una mezcla equimolar de benceno y tolueno se evapora totalmente a una temperatura constante de 90°C. ¿Cuáles son las presiones de comienzo y finalización del proceso de vaporización? Considérese una disolución ideal y utilícese la ecuación de Antoine con constantes tomadas del Apéndice I para presiones de vapor.

7.8 Demuéstrese que para una mezcla binaria en el punto de burbuja, con una sola fase líquida presente,

$$x_1 = \frac{1 - K_2}{K_1 - K_2}$$

1.9 Considérese la ecuación básica de flash

$$\sum_{i=1}^{C} \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + \left(\frac{V}{F}\right)(K_i - 1)} = 0$$

¿Bajo qué condiciones puede cumplirse esta ecuación?

7.10 La siguiente mezcla se introduce en una columna de destilación como líquido saturado a 1,72 MPa. Calcúlese la temperatura del punto de burbuja utilizando los valores ***K*** de la Fig. 7.5.

Compuesto	*kmol/h*
Etano	1.5
Propano	10.0
n-Butano	18.5
n-Pentano	17.5
n-Hexano	3.5

7.11 Un líquido que contiene 30 moles % de tolueno, 40 moles % de etilbenceno y 30 moles % de agua se somete a una destilación continua de flash a la presión total de 0,5 atm. Suponiendo que las mezclas de etilbenceno y tolueno siguen la ley de Raoult y que los hidrocarburos y el agua son totalmente inmiscibles entre sí, calcúlese la temperatura y la composición de la fase de vapor a la temperatura del punto de burbuja.

7.12 Una mezcla de siete componentes se somete a flash a una temperatura y presión especificadas.

(a) Utilizando los valores ***K*** y la composición de la alimentación que se indica más abajo, constrúyase una gráfica de la función de flash de Rachford-Rice

$$f\{\psi\} = \sum_{i=1}^{C} \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + \psi(K_i - 1)}$$

para intervalos de ψ de 0,1, y a partir de la gráfica, estímese la raíz correcta de ψ.

(b) Una forma alternativa de la función de flash es

$$f\{\psi\} = \sum_{i=1}^{C} \frac{z_i K_i}{1 + \psi(K_i - 1)} - 1$$

Constrúyase también una gráfica de esta ecuación para intervalos de ψ de 0,1 y explíquese la razón por la que es preferible la primera función

Componente	z_i	K_i
1	0.0079	16.2
2	0.1321	5.2
3	0.0849	2.6
4	0.2690	1.98
5	0.0589	0.91
6	0.1321	0.72
7	0.3151	0.28

(c) Admítase que los valores K son para 150°F y 50 psia y que siguen las leyes de Raoult y Dalton. Calcúlense las presiones del punto de burbuja y del punto de rocío.

7.13 Las siguientes ecuaciones fueron propuestas por Sebastiani y Lacquaniti [*Chem. Eng. Sci.*, 22, 1155 (1967)] para el equilibrio líquido-vapor del sistema agua (W)-ácido acético (A)

$$\log \gamma_w = x_A^2[A + B(4x_w - 1) - C(x_w - x_A)(4x_A - 1)^2]$$
$$\log \gamma_A = x_w^2[A + B(4x_w - 3) + C(x_w - x_A)(4x_w - 3)^2]$$

$$A = 0.1182 + \frac{64.24}{T(°K)} \qquad B = 0.1735 - \frac{43.27}{T(°K)} \qquad C = 0.1081$$

Encontrar el punto de rocío y el punto de burbuja de una mezcla de composición $x_w = 0{,}5$, $x_A = 0{,}5$ a 1 atm. Sométase a flash la mezcla para una temperatura intermedia entre el punto de rocío y el punto de burbuja.

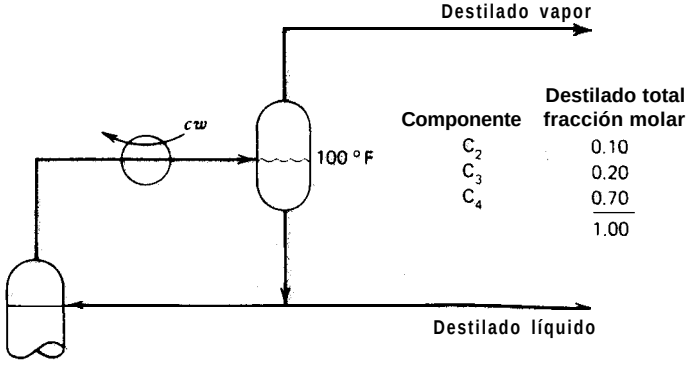
7.14 Hallar las temperaturas del punto de burbuja y del punto de rocío de una mezcla de 0,4 de fracción molar de tolueno (1) y 0,6 de fracción molar de iso-butanol (2) a 101,3 kPa. Los valores K se pueden calcular a partir de (5-21) utilizando la ecuación de Antoine para la presión de vapor y γ_1 y γ_2 a partir de la ecuación de van Laar (5-26), con $A_{12} = 0{,}169$ y $A_{21} = 0{,}243$. Si la misma mezcla se somete a flash a una temperatura media aritmética entre el punto de rocío y el punto de burbuja y 101,3 kPa, ¿qué fracción se vaporiza y cuales son las composiciones de las dos fases?

7.15 (a) Para una disolución líquida que tiene una composición molar de acetato de etilo (A) de 80% y alcohol etílico (E) de 20%, calcúlese la temperatura del punto de burbuja a 101,3 kPa y la composición del vapor correspondiente, utilizando (5-21) con la ecuación de Antoine y la ecuación de van Laar (5-26) con $A_{AE} = 0{,}144$ y $A_{EA} = 0{,}170$.

(b) Hallar el punto de rocío de la mezcla.

(c) ¿Forma azeótropo la mezcla? En caso afirmativo, predígase la temperatura y composición.

7.16 A continuación se muestra el sistema de cabeza de una columna de destilación. Se in-



dica la composición *total* del destilado, retirándose 10 moles % del mismo como vapor. Determínese la presión en el tanque de reflujo si la temperatura es 100°F. Utilícense los valores K que se dan seguidamente para cualquier otra presión, suponiendo que K es inversamente proporcional a la presión.

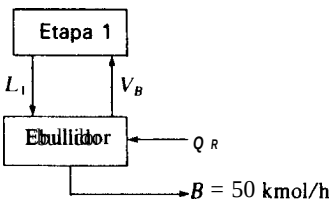
Composición	K {100°F, 200 psia}
C_2	2.7
C_2	0.95
C_2	0.34

7.17 La corriente que se cita después está a 200 psia y 200°F. Determínese, sin realizar cálculo de flash, si es un líquido subenfriado, un vapor sobrecalentado o si está parcialmente vaporizada.

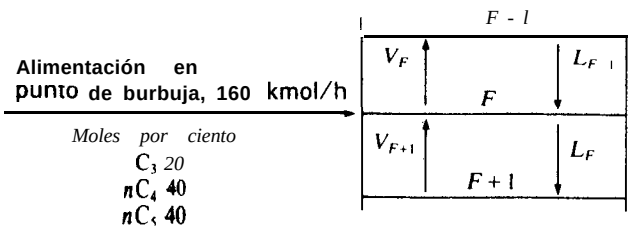
Componente	Lbmol/h	valor-K
C_1	125	2.056
nC_4	200	0.925
nC_5	175	0.520
	500	

7.18 Demostrar que el vapor que sale de un flash de equilibrio está a su punto de rocío y que el líquido que sale de un flash de equilibrio está a su punto de burbuja.

7.19 En el esquema que sigue 150 kmol/h de un líquido saturado L_1 a 758 kPa y cuya composición molar es propano 10%, n-butano 40% y n-pentano 50%, entra en el ebullidor procedente de la etapa 1. ¿Cuáles son las composiciones y cantidades de Vs y B? ¿Cuál es la capacidad Q_R del ebullidor?



7.20 Las corrientes que entran en la etapa F de una columna de destilación son las que se indican. ¿Cuál es la temperatura de la etapa F y las composiciones y cantidades de las corrientes V_F y L_F si la presión de todas las corrientes es 758 kPa?



Corriente	Velocidad total de flujo, kmol/h	Composición molar, %		
		C_3	nC_4	nC_5
L_{F-1}	loo	15	45	40
V_{F+1}	1%	30	50	20

7.21 Una corriente formada por los seis hidrocarburos que se indica después se somete a flash adiabático. La entalpía de la alimentación H_F es 13 210 Btu y la presión es 300 psia.

$$P = 300 \text{ psia}$$

Composición de la alimentación y valores K: $\left(\frac{K_i}{T}\right)^{1/3} = a_{1,i} + a_{2,i}T + a_{3,i}T^2 + a_{4,i}T^3$ (T = °R)

Componente	z_i	$a_1 \times 10^2$	$a_2 \times 10^5$	$a_3 \times 10^8$	$a_4 \times 10^{12}$
C_2H_4	0.02	-5.177995	62.124576	-37.562082	8.0145501
C_2H_6	0.03	-9.8400210	67.545943	-31.459290	-9.0732459
C_3H_6	0.05	-25.098770	102.39287	-75.221710	153.84709
C_3H_8	0.10	-14.512474	53.638924	-5.3051604	-173.58329
nC_4	0.60	-14.181715	36.866353	16.521412	-248.23843
iC_4	0.20	−18.967651	61.239667	-17.891649	-90.855512

Entalpía (*Ten* °R))

$$P = 300 \text{ psia}$$

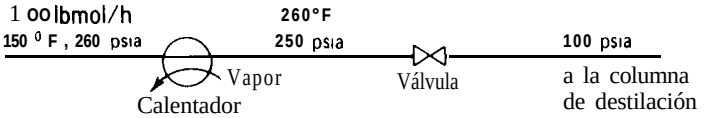
$$(H_{L_i})^{1/2} = c_{1,i} + c_{2,i}T + c_{3,i}T^2 \qquad (H_{V_i})^{1/2} = e_{1,i} + e_{2,i}T + e_{3,i}T^2$$

Componente	c_1	$c_2 \times 10$	$c_3 \times 10^5$	e_1	$e_2 \times 10^4$	$e_3 \times 10^6$
C_2H_4	-7.2915	1.5411962	-1.6088376	56.79638	615.93154	2.4088730
C_2H_6	-8.4857	1.6286636	-1.9498601	61.334520	588.7543	ll.948654
C_3H_6	-12.4279	1.8834652	-2.4839140	71.828480	658.5513	11.299585
C_3H_8	-14.50006	1.9802223	-2.9048837	81.795910	389.81919	36.47090
nC_4	-20.29811	2.3005743	-3.8663417	152.66798	-1153.4842	146.64125
iC_4	-16.553405	2.1618650	-3.1476209	147.65414	-1185.2942	152.87778

Nota. Base para la entalpía: Líquido saturado a -200" F.

7.22 Tal como se muestra más abajo, una mezcla de hidrocarburos se calienta y expansiona antes de entrar en una columna de destilación. Calcúlese el porcentaje de fase va-

por, así como las fracciones molares de las fases de vapor y líquido en cada una de las tres localizaciones que se indican con una especificación de presión.



Componente	*Fracción molar*
C_2	0.03
C_3	*0.20*
nC_4	0.37
nC_5	0.35
nC_6	*0.05*
	1.00

7.23 Cien kmol/h de una alimentación compuesta por 25 moles % de n-butano, 40 moles % de n-pentano y 35 moles % de n-hexano se someten a flash en condiciones de estado estacionario. Si se ha de recuperar el 80% del hexano en el líquido a 240°F, ¿qué presión se requiere y cuáles son las composiciones del líquido y el vapor?

7.24 Para una mezcla que consta de 45 moles % de n-hexano, 25 moles % de n-heptano y 30 moles % de n-octano a 1 atm,

(a) Hallar las temperaturas del punto de burbuja y del punto de rocío.
(b) La mezcla se somete a una destilación de flash a 1 atm de forma que se vaporiza el 50% de la alimentación. Hallar la temperatura de flash, así como la composición y las cantidades relativas de los productos líquido y vapor.
(c) Repítanse los apartados (a) y (b) a 5 atm y 0,5 atm.
(d) Si se retira el 90% del hexano como vapor, ¿cuánto octano se retira como vapor?

7.25 Una mezcla equimolar de etano, propano, n-butano y n-pentano se somete a una vaporización de flash a 150°F y 205 psia. ¿Qué productos líquido y vapor cabe esperar? ¿Es posible recuperar el 70% del etano en el vapor mediante una sola etapa de flash para otras condiciones sin perder más del 5% de nC_4 en el vapor?

7.26 (a) Utilícese el método de Newton para hallar la temperatura del punto de burbuja de la mezcla que se indica después, a 50 psia. Los datos pertinentes a 50 psia son:

Componente	z_i	$a_1 \times 10^1$	$a_2 \times 10^3$	$a_3 \times 10^4$	$a_4 \times 10^5$
Metano	0.005	5.097584	0.2407971	-0.5376841	0.235444
Etano	0.595	-7.578061	3.602315	-3.955079	1.456571
n-Butano	0.400	-6.460362	2.319527	-2.058817	0.6341839

donde $(K_i/T)^{1/3} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 (T, °R)$

(b) Encontrar la temperatura que resulta para una vaporización de un 25% a esta presión. Determínese las correspondientes composiciones del líquido y el vapor.

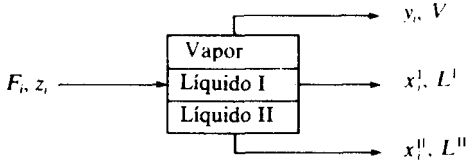
7.27 Deducir algoritmos para realizar los cálculos adiabáticos de flash que se indican después, suponiendo que se dispone de expresiones para los valores K.

(a) Como funciones exclusivas de 7' y P.

(b) Como funciones de T, P y la composición del líquido (pero no del vapor). Se dispone también de expresiones para la entalpía de los componentes en función de T a la presión especificada, y la entalpía en exceso es despreciable.

Dados	*Hallar*
H_F, P	ψ, T
H_F, T	ψ, P
H_F, ψ	T, P
ψ, T	H_F, P
ψ, P	H_F, T
T, P	ψ, H_F

7.28 (a) Considérese el flash de tres fases



Dedúzcanse ecuaciones de la forma $f\{z_i, \psi, K_i\}$ para este sistema de tres fases, donde $\psi = V/L^{I}$, $= L^{I}/(L^{I} + L^{II})$. Sugiérase un algoritmo para resolver estas ecuaciones.

(b) El isobutanol (1) y el agua (2) forman una mezcla inmiscible en el punto de burbuja. Las constantes de van Laar son $A_{12} = 0{,}74$ y $A_{21} = 0{,}30$, Y las presiones de vapor vienen dadas por la ecuación de Antoine. Para la composición global $z_1 = 0{,}2$ y $z_2 = 0{,}8$, encontrar la composición de las dos fases líquidas y la de vapor a 1 atm en el punto de burbuja.

(c) Para la misma composición global, ¿cuáles son los líquidos en equilibrio a 80°C?

7.29 Propóngase un algoritmo detallado para el flash del Caso 5 de la Tabla 7.4 en el que están especificados el porcentaje vaporizado y la presión.

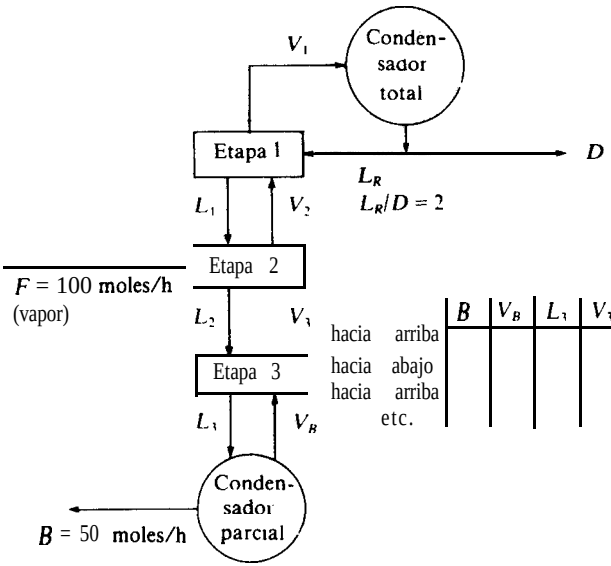
7.30 Resuélvase el Problema 7.1 suponiendo una disolución ideal y utilizando la ecuación de Antoine con constantes tomadas del Apéndice I para la presión de vapor. Determínese también la temperatura.

7.31 En la Fig. 7.10, ¿se obtiene alguna ventaja condensando totalmente: el vapor que sale de cada etapa? Altérese el proceso de la Fig. 7.10*a* y 7.10*b* de forma que se elimine la adición de calor en las etapas 2 y 3 y se consigan todavía las mismas separaciones.

7.32 Desarróllese un algoritmo similar al MSEQ de la Sección 7.7 para diseñar columnas de extracción líquido-líquido como la de la Fig. 6.8 del Ejemplo *6.2.*

Los datos de equilibrio se presentan en la Fig. 3. ll para un sistema ternario. Tómese la misma especificación de variables que en el Ejemplo 6.2.

7.33 En la columna que se representa más abajo se introduce la alimentación, como vapor saturado, en la segunda etapa. Se dan el flujo de alimentación, el flujo de colas **y** la relación de reflujo.



Suponiendo que los flujos de vapor y líquido que abandonan una etapa adiabática son iguales, respectivamente, a los mismos flujos que entran en la etapa (suposición de flujos molares constantes), sitúense en la tabla adjunta los valores calculados utilizando el algoritmo MSEQ. Comiéncense por el ebullidor y calcúlense hacia arriba y abajo en la columna hasta que casi se alcance convergencia. ¿Cómo se podrían obtener las composiciones y temperaturas finales después de que se alcance la convergencia de los flujos?

7.34 Desarróllese un algoritmo similar al MSEQ para diseñar una columna de extracción líquido-líquido como la de la Fig. 6.8 del Ejemplo 6.2.

Utilícese su algoritmo para obtener V_N y L''_B disponiendo de los siguientes datos: $V_o/L''_B = 0{,}3$, L_B es disolvente puro, F = 100 kg con 95% de agua y 5% de etilenglicol, S es furfural puro a razón de 100 kg/h. Los datos de equilibrio se dan en la Tabla 3.2.

8
CÁLCULOS GRÁFICOS DE MÚLTIPLES ETAPAS POR EL MÉTODO DE McCABE-THIELE

Sin embargo, se aprecia que el siguiente método gráfico es más sencillo, presenta los resultados en una forma más intuitiva que cualquier otro método, analítico o gráfico, hasta ahora propuesto, y es suficientemente exacto para todos los usos prácticos.

Warren L. McCabe y Edwin W. Thiele, 1925

Los métodos gráficos son muy ampliamente utilizados para visualizar las relaciones existentes entre un conjunto de variables y, por tanto, de uso general en ingeniería química. Resultan útiles en el diseño de sistemas de contacto por etapas debido a que los procedimientos de cálculo implican la resolución simultánea de relaciones de equilibrio y balances de materia y entalpía. Las relaciones de equilibrio, que son funciones complejas de las propiedades del sistema, se presentan frecuentemente en las formas gráficas que se han estudiado en el Capítulo 3. Las ecuaciones de los balances de materia y energía pueden representarse conjuntamente en los

mismos gráficos. Mediante una adecuada elección de las coordenadas y de las construcciones geométricas se pueden resolver gráficamente los problemas de diseño. Por otra parte, cualquier problema resoluble por técnicas gráficas, puede resolverse también analíticamente. De hecho, la creciente disponibilidad de calculadoras de elevada velocidad han dejado, tal vez, un tanto anticuados los métodos gráficos de cálculo para fines de diseño riguroso. Sin embargo, siguen siendo útiles para diseños preliminares y sobre todo para una fácil visualización de las relaciones entre las variables.

Vamos a comenzar el desarrollo de los procedimientos gráficos de diseño deduciendo las ecuaciones generalizadas del balance de materia para cascadas en contracorriente. Estas ecuaciones se aplican primeramente a columnas sencillas de destilación con una sola sección, de extracción, de absorción y de intercambio de ion, y después a sistemas binarios de destilación con complejidad creciente. La incorporación de los balances de entalpía en los procedimientos gráficos de diseño no se realiza hasta el Capítulo 10.

8.1 Contacto de etapa múltiple en contracorriente

En una sección de etapa múltiple en contracorriente las fases que se han de poner en contacto entran por los extremos opuestos de una serie de etapas ideales o de equilibrio. Un contactor de este tipo se representa esquemáticamente en la Fig. 8.1, que podría ser una serie de etapas de una columna de absorción, destilación o extracción, L y V son los flujos molares (o de masa) de las fases más pesada y más ligera, y x_i e y_i las correspondientes fracciones molares (o de masa) del componente i. Este capítulo está dedicado a sistemas binarios o pseudobinarios, de forma que rara vez es preciso utilizar el subíndice i. Salvo que se indique otra cosa, y y x se referirán a fracciones molares del componente más ligero de una mezcla binaria, o bien a la especie que en una mezcla de tres componentes se transfiere entre las fases.

El desarrollo comienza con un balance de materia alrededor de la etapa n + 1, la etapa superior de la cascada de la Fig. 8.1, tal como se representa por la envoltura a la etapa n + 1. Las corrientes L_{n+2} y V_n entran en la etapa mientras que L_{n+1} y V_{n+1} salen de la misma,

$$L_{n+2}x_{n+2} + V_n y_n = V_{n+1}y_{n+1} + L_{n+1}x_{n+1} \tag{8-1}$$

o bien

$$y_n = \frac{L_{n+1}}{V_n} x_{n+1} + \frac{V_{n+1}y_{n+1} - L_{n+2}x_{n+2}}{V_n} \tag{8-2}$$

Si por A se representa $V_{n+1}\, y_{n+1} - L_{n+2}x_{n+2}$, el flujo neto de componente ligero que sale por la parte superior de la sección, se obtiene

$$y_n = \frac{L_{n+1}}{V_n} x_{n+1} + \frac{\Delta}{V_n} \tag{8-3}$$

Un balance similar de materia se aplica a la cabeza de la columna y a la etapa n, la segunda etapa desde la parte superior, tal como se representa por la envoltura de la etapa n en la Fig. 8.1. Las corrientes L_{n+2} y V_{n-1} entran en el recinto de control y las corrientes L_n y V_{n+1} salen del mismo.

$$L_{n+2}x_{n+2} + V_{n-1}y_{n-1} = V_{n+1}y_{n+1} + L_nx_n$$

Despejando y_{n-1} se obtiene

$$y_{n-1} = \frac{L_n}{V_{n-1}} x_n + \left[\frac{\Delta}{V_{n-1}}\right] \tag{8-4}$$

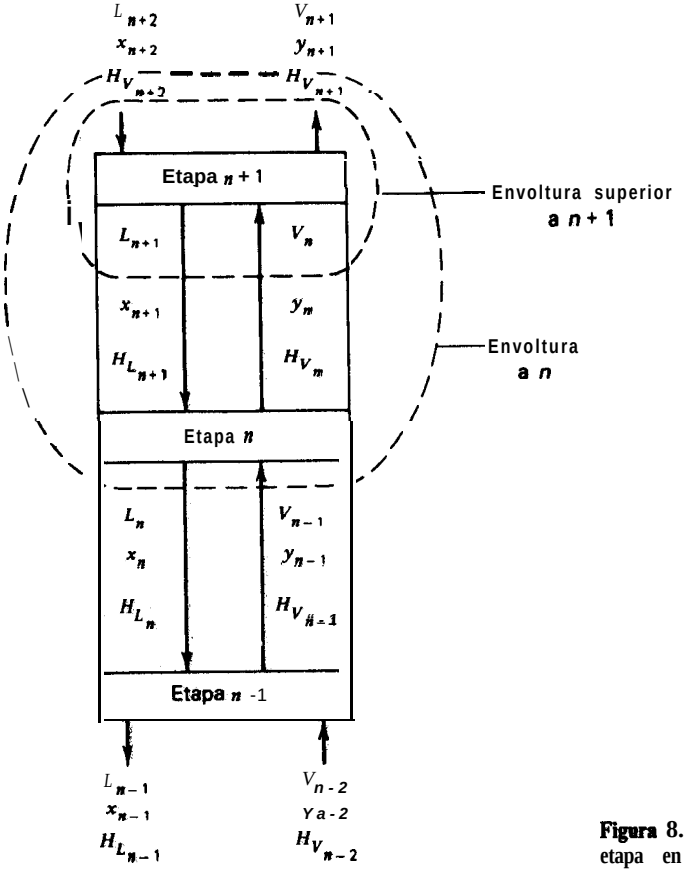


Figura 8.1 Contactor de múltipb etapa en contracorriente.

Las Ecs. (8-3) y (8-4) se pueden utilizar para localizar los puntos (y_n, x_{n+1}) y (y_{n-1}, x_n), así como otros puntos, en el diagrama x-y. La línea que pasa por estos puntos recibe el nombre de línea *de operación.* Todas las corrientes que circulan en contracorriente a través de la columna (L_{n+2}, V_{n+1}), (L_{n+1}, V_n), (L_n, V_{n-1}), etc., están situadas sobre esta línea de operación, que puede ser una recta o una curva. Si la relación de flujos de las fases es constante en toda la sección de las etapas, $WV = L_{n+1}/V_n = L_n/V_{n-1} = \ldots = L_{n-1}/V_{n-2}$, y las pendientes de las líneas definidas (8-3) y (8-4) son idénticas. Además, si V y L son constantes, todas las corrientes que circulan a través de la columna están situadas sobre la misma línea recta de operación, con una pendiente L/V, que puede trazarse si se conocen cualquiera de los siguientes grupos de variables:

1. Las concentraciones de solamente dos corrientes que se cruzan, por ejemplo $(y_{n-1}$, x,) o (y_n, x_{n+1}), y L/V, la relación de flujos de las fases en el contactor. Un enunciado habitual de este problema es: dadas L/V y la composición de entrada y salida en un extremo, calcúlense las composiciones de entrada y salida en el otro extremo, así como el número de etapas.
2. Las concentraciones de dos pares cualesquiera de corrientes que se cruzan. Las dos corrientes más convenientes para el análisis son las que entran y salen de la cascada $(L_{n+2}, V_{n+1}$ y $L_{n-1}, V_{n-2})$. Estos puntos están situados en los extremos de la línea de operación. Un enunciado habitual de este problema es: dadas las composiciones de entrada y salida, calcúlese WV y el número de etapas.

Una relación entre las relaciones de los flujos y las composiciones de las corrientes que se cruzan se puede obtener si se admite que los flujos de líquido y vapor son constantes. Así, restando (8-4) de (8-3) se obtiene para cualquier etapa de la sección

$$\frac{y_n - y_{n-1}}{x_{n+1} - x_n} = \frac{L}{V} \qquad \textbf{(8-5)}$$

El número de etapas teóricas que se requieren para efectuar la transferencia de una cantidad especificada de componente ligero desde la fase L hasta la fase V se puede determinar utilizando la línea de operación del balance de materia juntamente con una curva de equilibrio en un diagrama x-y. En la Fig. 8.2 se muestra un ejemplo de una construcción gráfica para una sección de etapa múltiple en contracorriente. Las composiciones de las corrientes de entrada y salida vienen dadas por los puntos A y B que están localizados en $(y_0$, XI) e (y_n, x_{n+1}) de la Fig. 8.24, que muestra también la curva de las fases en equilibrio del sistema. Si WV *es* constante en toda la sección de las etapas, la recta que une los puntos A y B es la línea de operación (el lugar geométrico de las corrientes que se cruzan). Para determinar el número de etapas que se requieren para alcanzar el cambio de composición des-

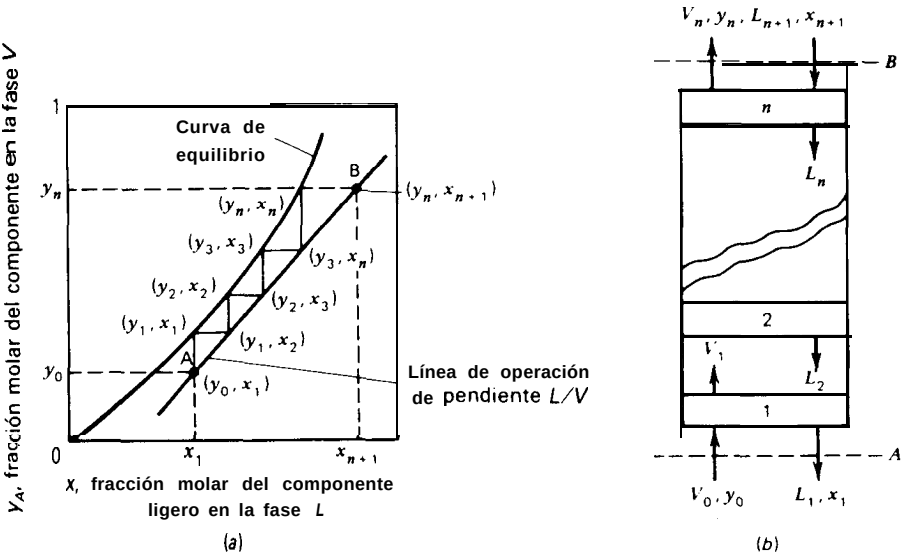


Figura 8.2 Construcción gráfica de un separador de múltiple etapa con dos fases en contracorriente. (a) Construcción de McCabe-Thiele. (b) Columna.

de A hasta B se realiza la construcción en escalera que se muestra en la figura. Partiendo de A (la composición de las corrientes que se cruzan por debajo de la etapa 1) se sigue verticalmente sobre x_1 hasta alcanzar la curva de equilibrio con el fin de obtener y_1 (la composición del vapor que sale de la etapa 1). Después se camina horizontalmente sobre y_1 hasta el punto de la línea de operación (y_1, x_2), la composición de las corrientes que se cruzan entre las etapas 1 y 2. Se continúa vertical y horizontalmente en la forma indicada apoyándose alternativamente en las líneas de equilibrio y operación hasta que se alcanza o sobrepasa el punto B. Para la separación se requieren cuatro etapas de equilibrio, que vienen dadas por los puntos situados sobre la línea de equilibrio. Obsérvese que la exactitud depende del trazado gráfico y que es poco frecuente que resulte un número entero de etapas.

8.2 Aplicación a la rectificación de sistemas binarios

La construcción gráfica que se muestra en la Fig. 8.2 fue aplicada a los cálculos de destilación de sistemas binarios por McCabe-Thiele[1] en 1925, y desde entonces la gráfica x-y con línea(s) de operación y curva de equilibrio se denomina diagrama de McCabe-Thiele. Aquí se describirá el método en el contexto de la columna de rectificación de la Fig. 8.3, donde el vapor que entra como alimentación por la parte inferior de la columna proporciona la energía necesaria para mantener la fase

de vapor V ascendiendo a través de la columna. La fase líquida que circula en contracorriente, L, es generada por la condensación total del vapor de cabeza y retorno de una parte del destilado a la parte superior de la columna como líquido saturado de reflujo. Se supone que la columna opera a presión constante y que las etapas y el divisor de reflujo son adiabáticos. Se defínen una ***relación de reflujo interna*** L_n/V_n y una ***relación de reflujo externa*** L_R/D.

La unidad de la Fig. 8.3 tiene C + 2N + 8 grados de libertad. Supóngase que están especificadas las siguientes variables de diseño:

Etapas y divisor adiabáticos	$N + 1$
Presión constante (1 atm) en las etapas, condensador y divisor	$N + 2$
Flujo, composición, T y P de la alimentación (vapor saturado, 40 kmol/h, 20 moles % de hexano en octano)	$C + 2$
Composición del producto (hexano), $x_D = 0{,}9$	1
Flujo del producto, 5 kmol/h	1
Reflujo saturado	1
	$C + 2N + 8$

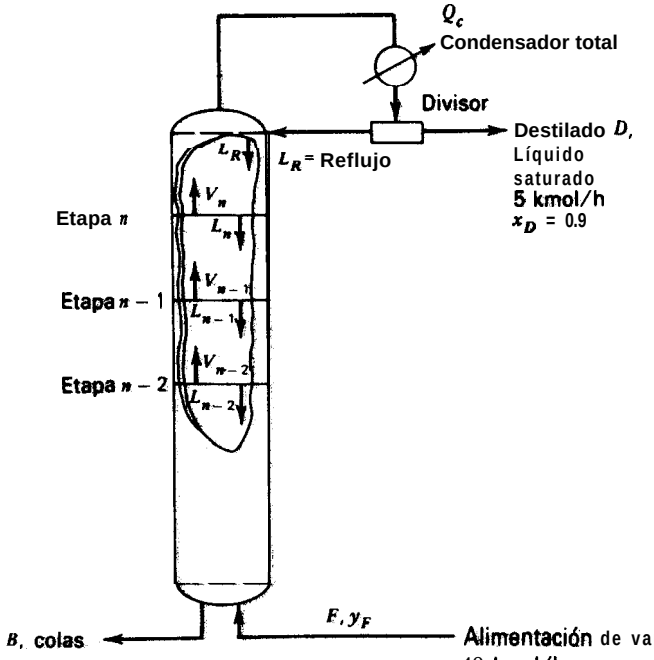


Figura 11.3 Columna de rectificación.

El problema de diseño está totalmente especificado de forma que es posible calcular el número de etapas que se requieren para la separación, así como los demás parámetros de la columna (composiciones, temperaturas, relaciones de reflujo de las etapas, etc.).

Antes de demostrar la solución gráfica de McCabe-Thiele, vamos a examinar los factores que intervienen en la solución analítica etapa a etapa. En la primera etapa se aplican balances de calor y materia tomando como base 1 hora. (40 kmol de alimentación).

A. Un balance global de materia, entrada = salida

$$F = B + D \tag{8-6}$$

Puesto que $F = 40$ y $D = 5$, $B = 35$.

B. Un balance de materia para el hexano. Sea x_D = fracción molar de hexano en D, y x_B = fracción molar de hexano en B

$$y_F F = Dx_D + Bx_B$$

Por tanto,

$$40(0.2) = 5(0.9) + 35(x_B) \tag{8-7}$$

Y

$$x_B = 0.1$$

C. Un balance global de entalpía. Sean

Q_C = calor retirado en el condensador, J

H = entalpía, J/kmol

$$FH_F = DH_D + BH_B + Q_C \tag{8-8}$$

Todas las magnitudes de esta ecuación, excepto Q_c, son conocidas a partir de la especificación o se pueden calcular a partir de información obtenida de (8-6) y (8-7). (Es necesario realizar cálculos del punto de rocío y del punto de burbuja para determinar las temperaturas de las corrientes antes de determinar las entalpías). Así, Q_c se puede calcular a partir de (8-8).

D. Balance de entalpía al condensador y divisor.

$$V_n H_{V_n} = DH_D + L_R H_R + Q_C \tag{8-9}$$

con

$$V_n = D + L_R \tag{8-10}$$

Puesto que $y_n = x_D$ y el reflujo está saturado, su temperatura T_D se puede calcular mediante la aplicación de un punto de burbuja a D, y, por otra parte, $H_R = H_D$ están entonces fijadas. La temperatura T_n se obtiene aplicando un punto de rocío a V_n, con lo cual queda establecida H_{V_n}. De esta forma se pueden obtener L_R y V_n por resolución de (8-9) y (8-10).

E. Cálculos etapa a etapa. Para la etapa superior hay:

(a) Un balance de materia total

$$V_{n-1} + L_R = V_n + L_n \tag{8-11}$$

(b) Un balance de materia para hexano

$$y_{n-1} V_{n-1} + L_R x_R = V_n y_n + L_n x_n \tag{8-12}$$

donde $y_n = x_R$.

(c) Una relación del equilibrio entre fases. La Fig. 3.3 se puede considerar como una ecuación de la forma

$$x_n = f\{y_n\} \tag{8-13}$$

(d) Un balance de entalpía

$$H_{V_{n-1}} V_{n-1} + H_R L_R = H_{V_n} V_n + H_{L_n} L_n \tag{8-14}$$

Las variables conocidas en (8-9) a través de (8-13) son x_R (puesto que $x_R = x_D$), L_R, y_n (puesto que $y_n = x_D$), y V_n. Todas las propiedades H_R (puesto que $H_R = H_D$) y H_{V_n} son conocidas si se admite que la entalpía de una corriente saturada se conoce cuando su composición es conocida; por tanto, las cuatro incógnitas son y_{n-1}, V_{n-1}, L_n y x_n. Las propiedades $H_{V_{n-1}}$ y H_{L_n} están relacionadas con y_{n-1} y x_n y las respectivas temperaturas del punto de rocío y el punto de burbuja. Por tanto, la resolución de las cuatro ecuaciones conduce a las condiciones desconocidas en la etapa n. Desarrollando balances adicionales de materia y energía análogos a (8-11), (8-12) y (8-14) sobre la etapa $n - 1$ y aplicando la relación de equilibrio entre fases (8-13) a esta etapa, se pueden averiguar las condiciones desconocidas en la etapa $n - 1$. Se continúa de esta forma hasta la etapa $n - m$, para la cual $x_{n-m} \leq 0{,}1 = x_B$, la composición del producto de colas calculado a partir de (8-7).

Tanto las soluciones analíticas como las gráficas se simplifican grandemente si $L_R = L_n = L$ = constante, y $V_n = V_{n-1} = V$ = constante. En este caso, es posible prescindir de una ecuación para cada etapa, es decir, del balance de entalpía. Esta si-

tuación recibe el nombre de ***suposición de flujo superior molar constante*** (que también se ha incorporado en (8-5)) y es válida si, para un intervalo dado de temperatura y presión de operación del separador:

1. Los calores latentes de vaporización de ambas especies del sistema binario son iguales.
2. Los calores de mezcla, las pérdidas de calor en las etapas y los cambios de calor sensible del líquido y el vapor son despreciables.

Por tanto, cada mol de vapor que condensa vaporiza exactamente 1 mol de líquido. Puesto que se supone que los calores latentes molares son iguales, los flujos deben expresarse en moles y las concentraciones en fracciones molares cuando se usa la suposición de flujo superior molar constante.

Con frecuencia la suposición de L/V constante en una sección de etapas no conduce a un error significativo. Sin embargo, es importante saber lo que influye sobre las desviaciones de esta condición.

1. Para series homólogas de compuestos, el calor molar de vaporización generalmente aumenta con el peso molecular. Para condiciones próximas a las isotérmicas, esto da lugar a una disminución del flujo molar de vapor a medida que se desciende en las etapas.
2. La temperatura disminuye al ascender en las etapas. Esto da lugar a un aumento del calor molar de vaporización, pero a una disminución del calor sensible tanto del líquido como del vapor para una especie dada. El resultado neto depende de cada mezcla concreta.

En general, la importancia de los efectos energéticos está grandemente determinada por la magnitud **de** la diferencia de los flujos de vapor y líquido que se cruzan. En las secciones de rectificación, donde $L < V$, un valor relativamente pequeño del reflujo externo puede hacerse cero antes de llegar al fondo de la sección. En las secciones de agotamiento, donde $V < L$, una cantidad relativamente pequeña de vapor procedente del calderín puede llegar a ser cero antes de alcanzar la parte superior de la sección. Los efectos térmicos pueden también ser importantes en separadores con grandes diferencias de temperatura entre cabeza y cola.

Ejemplo 8.1 Utilizando métodos gráficos (McCabe-Thiele), calcúlese el número de etapas que se requieren para efectuar la separación descrita en la Sección 8.2 y la Fig. 8.3. Supóngase flujo superior molar constante ($V = 40$ kmol/h).

Solución. En la Fig. 8.4 se muestra el diagrama de McCabe-Thiele. Una forma lógica de comenzar es en el punto A, donde $y_n = x_D = x_R = 0{,}9$. Puesto que x_R e y_n son corrientes

que se cruzan, el punto A tiene que estar situado sobre la línea de operación, que según (8-2) para flujo molar constante es

$$y = \frac{L}{V}x + \frac{Vy_n - Lx_R}{V}$$

En esta ecuación x e y son las composiciones de dos corrientes cualesquiera que se cruzan, y WV es la pendiente de la línea de operación, que en este ejemplo es: 35/40 = 0,875. Con respecto a la Fig. 8.1 $(Vy_n - Lx_R)$ es A, la diferencia de flujo neto de las dos fases en la parte superior de la columna. Siguiendo la nomenclatura de este ejemplo, la diferencia es

$$(V_n y_n - L_R x_R) = Dx_D$$

Por tanto, la línea de operación se transforma en

$$y = \frac{L}{V}x + \frac{Dx_D}{V}$$

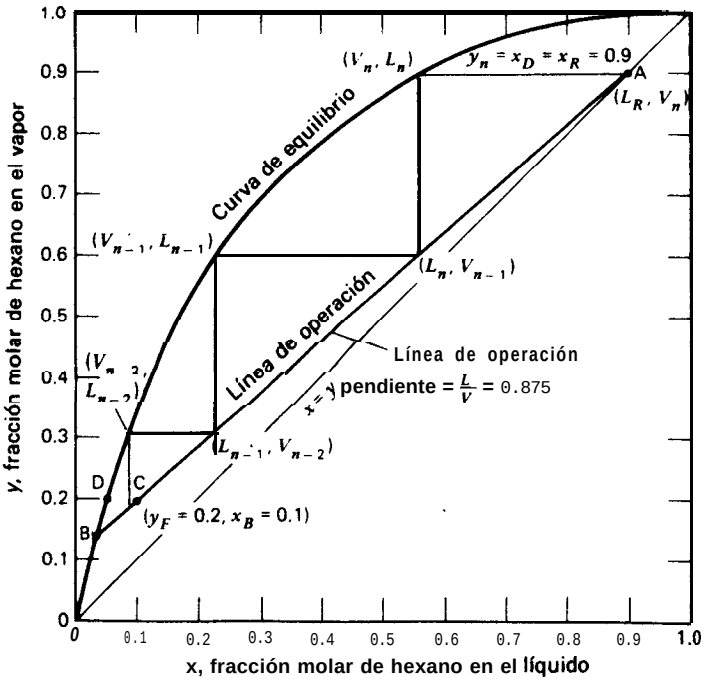


Figura 8.4 Diagrama x-y para el sistema hexano-octano y solución al Ejemplo 8.1, P = 101 kPa.

La línea ACB de la Fig. 8.4 es la recta de operación, que pasa por el punto A ($y_n = x_D = 0{,}9$) y el punto C ($x_B = 0{,}1$, $y_F = 0{,}2$), cada uno de los cuales representa corrientes que se cruzan. Su pendiente, tal como se ha indicado anteriormente, es $L/V = (0{,}9 - 0{,}2)/(0{,}9 - 0{,}1) = 0{,}875$. La correspondiente relación de reflujo externo es $L_R/D = (L/V)/(1 - L/V) = 7$.

Procediendo al trazado de etapas hacia abajo en la columna, se pasa desde las corrientes que se cruzan (L_R, V_n) hasta las corrientes en equilibrio que abandonan el plato n (V_n, L_n), luego a las corrientes que se cruzan por debajo de n (L_n, V_{n-1}), etc.; se encuentra que el número de platos que se requieren para alcanzar $x_B = 0{,}1$ es inferior a tres.

□

El contactor que se trata en el ejemplo 8.1 es una columna de enriquecimiento, puesto que su principal función es purificar el hexano, que es el componente de menor temperatura de ebullición. El dispositivo es incapaz de producir un producto de colas con una riqueza de octano muy superior a la de la alimentación. Por ejemplo, si el flujo de destilado se aumentase desde 5 hasta aproximadamente 7,44, de tal forma que la línea de operación cortase a la curva de equilibrio en el punto D ($y = 0{,}2$, x = 0,04) y se utilizase un número infinito de etapas de equilibrio, la pureza máxima de octano en el producto de colas sería de 96 moles %. Sin embargo, en el destilado se puede alcanzar prácticamente cualquier pureza para el hexano. Para obtener unas colas con una mayor concentración de octano es preciso utilizar etapas por debajo del punto de alimentación, la llamada sección de agotamiento. En la Sección 8.6 se considerarán métodos para el diseño de columnas con ambas secciones de enriquecimiento y agotamiento.

8.3 Aplicación a extracción

La extracción líquido-líquido introduce una complejidad adicional, puesto que el balance de materia debe de considerar al menos dos componentes en la alimentación y además un componente adicional como agente material de separación. En destilación el transporte de energía hace posible la separación. En extracción (Fig. 8.5) se utiliza un disolvente S, en vez de calor, para extraer el soluto de una mezcla del mismo con otro disolvente W. Los dos disolventes son inmiscibles entre sí, pero el soluto es miscible con ambos. La fase de extracto, rica en disolvente se representa por E y la fase de refinado por R.

La nomenclatura adoptada en la Fig. 8.5 es:

E_a, E_{n-2}, etc. = Flujos de masa totales de la fase de extracto

E_s = Flujo de masa de disolvente en la fase de extracto (supuesto constante)

y_a, y_{n-2}, etc. = Fracción en peso de soluto en la fase E

Y_a, Y_{n-2}, etc. = Flujo de masa de soluto/flujo de masa de disolvente en la fase E

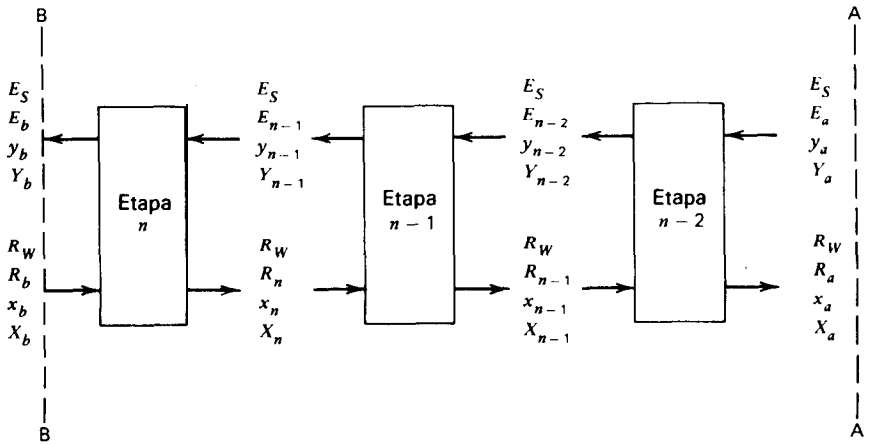


Figura 8.5 Proceso de extracción con disolvente en contracorriente.

R_n, R_{n-1}, *etc.* = Flujo de **masa** total de la fase de refinado
R_W = Velocidad de flujo de masa de W inerte en la fase de refinado (supuesta constante)
x_n, x_{n-1}, etc. = Fracción de masa de soluto en la fase R
X_n, X_{n-1}, etc. = Flujo de masa soluto/flujo de masa de inertes en la fase R

Los balances de materia total y de componente por unidad de tiempo, en función de los flujos totales de masa y de fracciones de masa, son

$$E_a + R_b = E_b + R_a$$

$$R_b x_b + E_a y_a = E_b y_b + R_a x_a$$

o, de relaciones de masa con R_W y E_S constantes,

$$R_W(X_b - X_a) = E_S(Y_b - Y_a) \tag{8-15}$$

La Ec. (8-15) es análoga a la (8-5) y expresa la pendiente de una línea de operación en un diagrama X-Y, como el de la Fig. 8.6, en función de la diferencia de composición de dos corrientes que se cruzan en la columna

$$\frac{R_W}{E_S} = \frac{Y_b - Y_a}{X_b - X_a} = \frac{\Delta Y}{\Delta X} \tag{8-16}$$

Análogamente, aplicando un balance de materia a la etapa $n - 2$, se obtiene una expresión para la línea de operación

$$E_S Y_a + R_W X_{n-1} = E_S Y_{n-2} + R_W X_a$$

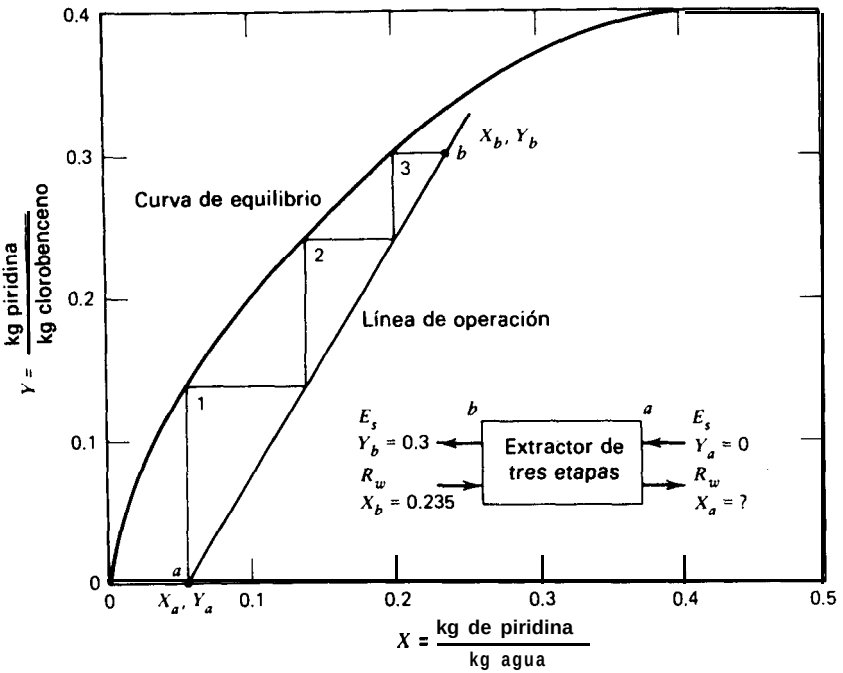


Figura 8.6 **Diagrama de flujo y solución gráfica para el Ejemplo 8.2.**

Por tanto,

$$Y_{n-2} = \frac{R_W}{E_S}(X_{n-1}) + \frac{E_S Y_a - R_W X_a}{E_S} \tag{8-17}$$

La Ec. (8-17) es la relación de las corrientes que se cruzan entre las etapas $n - 1$ y $n - 2$ y representan una línea de operación recta en el diagrama de equilibrio entre fases Y-X, así como para todas las parejas de corrientes que se cruzan entre las etapas cuando R_W y E_s son constantes. Esto es análogo a la suposición de flujo superior molar constante en destilación. Obsérvese, sin embargo, que la suposición simplificante de que R_W/E_s es constante permite utilizar indistintamente relaciones de masa o de moles. Un sistema característico que permite suponer que la relación

R_W/E_s es constante, con un error relativamente pequeño, es el formado por un disolvente S totalmente inmiscible con el inerte W.

Si las ecuaciones de la curva de equilibrio y del balance de materia se expresan en otras magnitudes diferentes de concentraciones en relaciones de masa Xe Y, así como masa de disolvente y masa de inerte F_s y R_W, la línea de operación no será recta, aún para condiciones de inmiscibilidad completa, puesto que la relación de fases totales no es constante debido a la transferencia de soluto entre las fases.

Ejemplo 8.2 Ha de separarse piridina de agua por extracción con clorobenceno, de acuerdo con unos datos de equilibrio y unas condiciones de proceso que se indican en la Fig. 8.6.

Ha de obtenerse un extracto E_b que contenga 0,3 kg de piridina/kg de clorobenceno (Yb) poniendo en contacto 100 kg/h de una solución acuosa de piridina R_b con clorobenceno puro E_b, cuya concentración en relación de masa es $Y_a = 0$, en una columna de extracción en contracorriente con una eficacia equivalente a tres etapas teóricas. La concentración de piridina en la alimentación es 0,235 kg de piridina/kg de agua (X_b).

Suponiendo que el clorobenceno y el agua son inmiscibles, ¿cuál es la relación de disolvente puro a alimentación y la concentración de piridina en el refinado final (X_a)?

Solución. Primeramente se realiza un análisis de grados de libertad para determinar si el problema está o no adecuadamente especificado. Según la Tabla 6.2, para N etapas de equilibrio conectadas hay 2N + 2C + 5 grados de libertad, y puesto que hay tres etapas y tres componentes el número de variables de diseño es 6 + 6 + 5 = 17.

Están especificadas:	
Presiones de las etapas	3
Velocidades de transmisión de calor en las etapas (equivalente a especificar las temperaturas de las etapas)	3
Composiciones, T y P de E_s en a y R_w en b (las dos corrientes de alimentación)	8
Composición de la corriente E_s en b	2
Flujo de alimentación, 100 kg/h	1
	17

Las especificaciones de T y P están incluidas en el gráfico de equilibrio Y-X. Por consiguiente, se han especificado exactamente el número de variables independientes necesarias para resolver el problema.

Se sitúa el punto $Y_b = 0{,}3$, $X_b = 0{,}235$. Se localiza entonces el punto a con $Y_a = 0$ mediante un procedimiento por tanteo, ya que solamente existirá una línea de operación que dará lugar a exactamente tres etapas entre los puntos a y b. El resultado es $X_a = 0{,}05$.

A partir de (8-16), o de la pendiente de la línea de operación, R_w/E_s es 1,62. Por tanto, tomando como base 100 kg de piridina/kg de agua, hay 81,0 kg de agua en la alimentación, y deben de utilizarse 50,0 kg de disolvente. Este resultado puede comprobarse mediante un balance de materia.

$$E_S Y_a + R_W X_b = E_S Y_b + R_W X_a$$

$$50(0) + 81(0.235) = 50(0.3) + 81(0.05) \simeq 19.04$$

❑

8.4 Aplicación a absorción

La absorción de gases y extracción líquido-líquido presentan la analogía de que en cada una de ellas hay dos corrientes portadoras y por lo menos un soluto que se distribuye entre ellas. El siguiente ejemplo ilustra la aplicación del método gráfico de McCabe-Thiele a un problema de absorción de gases. Se utilizan unidades molares.

Ejemplo 8.3 El 95% del vapor de acetona, contenida en una corriente gaseosa con 85 moles % de aire, ha de absorberse por contacto en contracorriente con agua pura en una columna de platos cuya eficacia global se espera que sea del 30%. La columna operará esencialmente a 20°C y 101 kPa. Los datos de equilibrio para acetona-agua en estas condiciones son

Moles % de acetona en agua	3.30	7.20	11.7	17.1
Presión parcial de acetona en aire, torr	30.00	62.80	85.4	103.0

Calcúlese:

(a) El valor mínimo de L/G, la relación de moles de agua por mol de aire.

(b) El número de etapas de equilibrio que se requieren utilizando un valor de L/G 1,25 veces el valor mínimo.

(c) La concentración de acetona en la corriente de agua a la salida. Según la Tabla 6.2, para N etapas de equilibrio conectadas, hay 2N + 2C + 5 grados de libertad. En este problema están especificadas:

Las presiones de las etapas (101 kPa)	N
Las temperaturas de las etapas (20°C)	N
La composición de la corriente de alimentación	C - 1
La composición de la corriente de agua	C - 1
T y P de la corriente de alimentación	2
T y P de la corriente de agua	2
La recuperación de acetona	1
L/G	1
	$2N + 2C + 4$

La especificación que queda es la velocidad de flujo de la alimentación.

Solución. Suposiciones: (1) No se evapora agua. (2) El aire no se disuelve en agua. (3) No hay acetona en la corriente de agua a la entrada. Base: 100 kmol/h de gas a la entrada.

Condiciones en el fondo de la columna:

Acetona en el gas = 15 kmol/h

Aire en el gas = 85 kmol/h

$Y_B = 15/85 = 0{,}176$ moles de acetona/mol de aire

Condiciones en la cima de la columna:

Acetona en el gas = (0,05)(15) = 0,75 kmol/h

Aire en el gas = 85.00 kmol/h

$Y_T = 0{,}75/85 = 0{,}00882$ moles de acetona/mol de aire

Pasando los datos de equilibrio a relaciones molares se obtiene

Datos de la línea de equilibrio. (P = 101 kPa)

x	1 - x	X $x/(1-x)$	y (p/P)	1 - Y	Y $y/(1-y)$
0		0	0		0
0.033	0.967	0.0341	0.0395	0.9605	0.0411
0.072	0.928	0.0776	0.0826	0.9174	0.0901
0.117	0.883	0.1325	0.1124	0.8876	0.1266
0.171	0.829	0.2063	0.1355	0.8645	0.1567

Estos datos se representan en la Fig. 8.7 en forma de Y frente a X, las coordenadas que linealizan la línea de operación, ya que la pendiente $\Delta Y/\Delta X$ = moles de agua/mol de aire, es constante en toda la columna.

(a) **Flujo mínimo de disolvente** La línea de operación, que ha de pasar por (X_T, Y_T) no puede estar situada por debajo de la curva de equilibrio (ya que entonces se desorbería en vez de absorberse). Por tanto, la pendiente de la línea de operación (línea de trazos) de la Fig. 8.7, que es tangente a la curva de equilibiio, representa la mínima relación de agua a aire que se puede utilizar para obtener $Y_E = 0{,}176$. El correspondiente X'_B es el mayor valor posible de X_B. Para este flujo mínimo de disolvente, $(WC)_{min} = 1{,}06$ moles de agua/mol de aire, se requeriría un número infinito de etapas.

(b) **Platos reales necesarios**

$$L/G = 1{,}25(L/G)_{min} = 1{,}325 \text{ moles } H_2O/\text{mol aire}$$

La intersección de la línea de operación con $Y_B = 0{,}176$ ocurre para $X_B = 0{,}126$.

Etapas teóricas = 8,7, donde, por conveniencia, en la Fig. 8.7 se numeran de cabeza a cola.

Platos reales = 8,7/0,30 = 29.

□

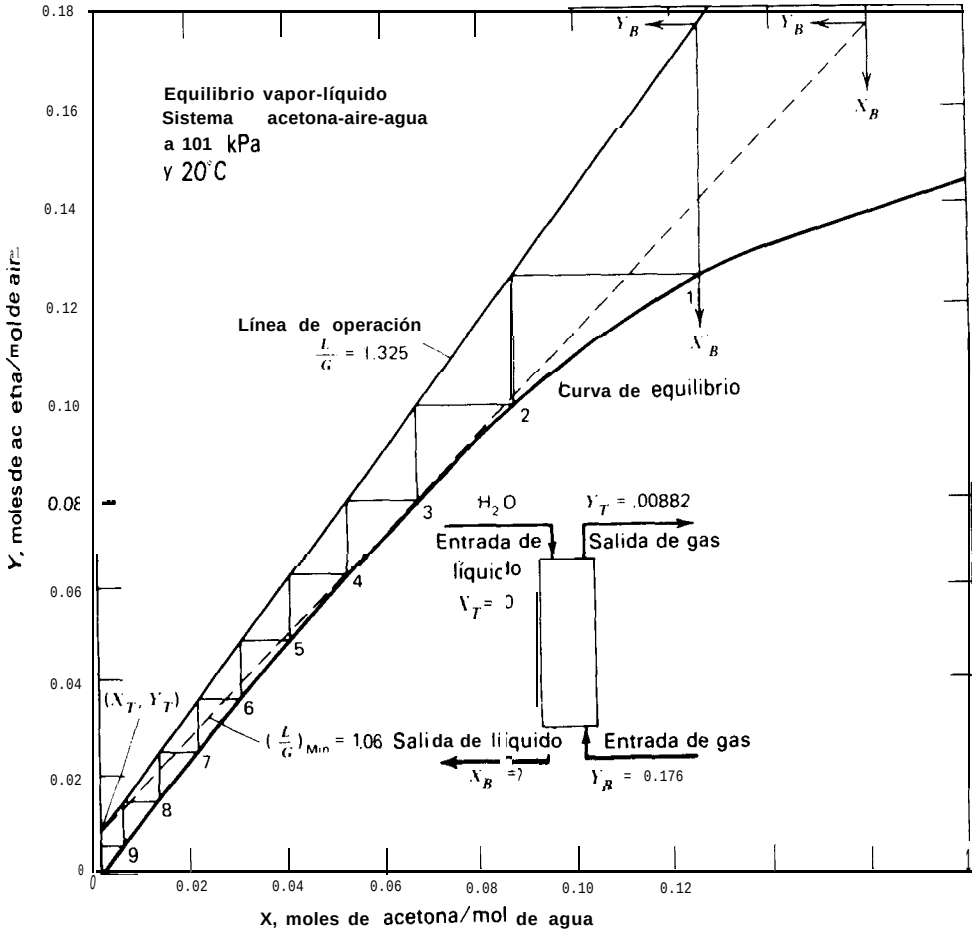


Figura 8.7 Solución al Ejemplo 8.3.

8.5 Aplicación a intercambio de ion

Mediante una adecuada elección del sistema coordenado, los diagramas de McCabe-Thiele se pueden aplicar al intercambio del ion G, de una resina cambiadora de iones, con el ion A de una solución.

$$A + G \cdot \text{resina} = G + A \cdot \text{resina}$$

Ejemplo 8.4 Si se utilizan y y x para representar la fracción iónica equivalente de A en la resina y en la solución, respectivamente, y el factor de separación es

$\alpha = (y_A/x_A)/(y_G/x_G) = 3{,}00$, entonces los datos de equilibrio se pueden representar gráficamente, como en la Fig. 8.8, mediante la relación $y = \alpha x/[1 + x(1 - a)]$, donde y y x sin subíndices se refieren al ion A.

Supóngase que la fracción iónica del componente A que entra por la parte superior del cambiador de ion continuo en contracorriente de la Fig. 8.8 es 1 y que y a la salida es 0,7. En el fondo del cambiador de iones, $y = 0$ y $x = 0{,}035$.

(a) ¿De cuántas etapas equivalentes consta la columna?
(b) Si el proceso de intercambio es equimolar y está sometido a las siguientes condiciones de proceso, ¿cuántos pies cúbicos de solución L por minuto se pueden tratar en la columna?

ρ = densidad global de la resina = 0,65 g/cm^3 de lecho

Q = capacidad total = 5 equivalentes-miligramo (meq)/g (seco)

R = velocidad de flujo de la resina = 10 ft^3 de lecho/min (0,283 m^3/min)

C = nivel iónico total de la solución = 1 meq/cm^3

Solución. Tomando como base 1 minuto:

(a) La recta de operación de la Fig. 8.8 pasa por los dos puntos extremos especificados. Como puede observarse, se requieren menos de tres etapas.

(b) La pendiente de la línea de operación es 0,721 y el balance de materia es

Disminución de A en la disolución = Aumento de A en la resina

$$C(\Delta x)L = Q\rho R(\Delta y)$$

o bien

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = 0.72 = \frac{CL}{Q\rho R} = \frac{(1)L}{(5)(0.65)(10)}$$

Por tanto, $L = 23{,}43$ ft^3/min (0,663 m^3/min).

□

8.6 Aplicación a la destilación binaria

Una vez desarrollado el fundamento de la línea de operación y el método de trazado de etapas entre ésta y la curva de equilibrio, se puede aplicar el procedimiento a separadores más complejos. El caso de la operación de destilación que se representa en la Fig. 8.9 puede comprender:

1. Alimentación de la columna en algún plato intermedio y retorno de reflujo en la parte superior de la columna. La condición de la alimentación puede ser un líquido por debajo de su temperatura de ebullición, líquido saturado, una mezcla de vapor y líquido, vapor saturado, o vapor sobrecalentado.

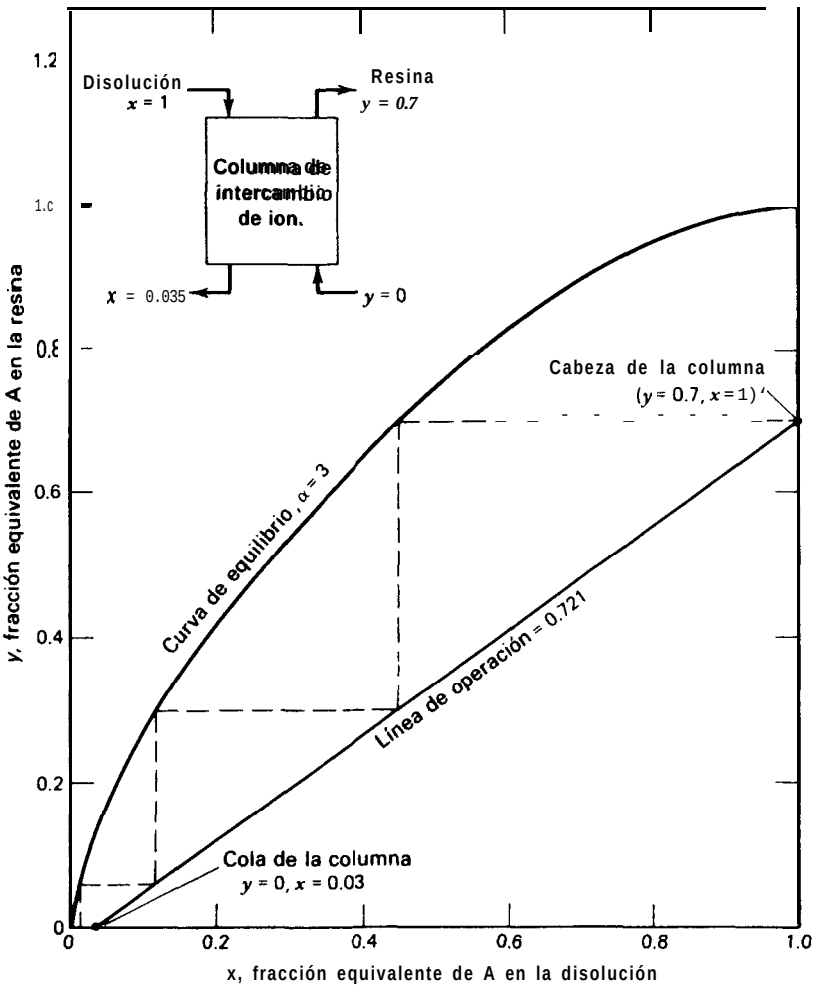


Figura 8.8 Diagrama de McCabe-Thiele aplicado a intercambio de ion.

2. Alimentaciones múltiples, entrando las alimentaciones en platos intermedios (alimentaciones F_1 y F_2).
3. Operación acercándose a ***la relación de reflujo mínima.*** Como se verá, esto da lugar a una cantidad máxima de producto por unidad de calor comunicado, mientras que el número de platos tiende a infinito.

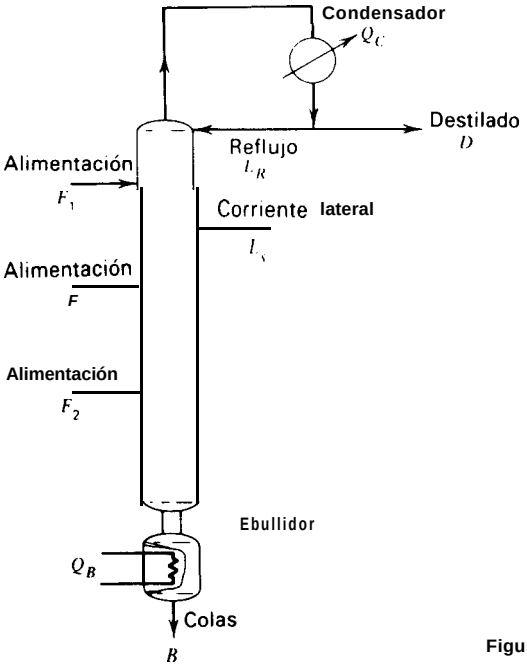


Figura 8.9 Diferentes operaciones de destilación

4. Operación a ***reflujo total*** ($L/V = 1$). Esto conduce al número mínimo de platos necesarios para alcanzar una separación cuando no se introduce alimentación ni se retira producto.
5. Retirada, como producto, de una corriente intermedia lateral.

La columna de fraccionamiento de la Fig. 8.10 contiene ambas secciones de enriquecimiento y agotamiento. En la Sección 8.2 se consideró la línea de operación para la sección de enriquecimiento, y el mismo procedimiento se puede utilizar para obtener la línea de operación de la sección de agotamiento, suponiendo nuevamente flujo molar constante. Sean $\bar{L}$ y $\bar{V}$ los flujos de líquido y vapor en la sección de agotamiento, teniendo en cuenta que serán diferentes de sus valores en la sección de enriquecimiento ya que los flujos varían al atravesar la etapa de alimentación. Aplicando un balance a la sección inferior de la columna de fraccionamiento, limitada por la línea de trazos en la Fig. 8.10, se obtiene

Balance total: $$\bar{V}_2 + B = \bar{L}_3 \tag{8-18}$$

Balance de componente: $$y_2 \bar{V}_2 + Bx_B = \bar{L}_3 x_3 \tag{8-19}$$

$$y_2 = \frac{\bar{L}_3}{\bar{V}_2} x_3 - \frac{Bx_B}{\bar{V}_2} \tag{8-20}$$

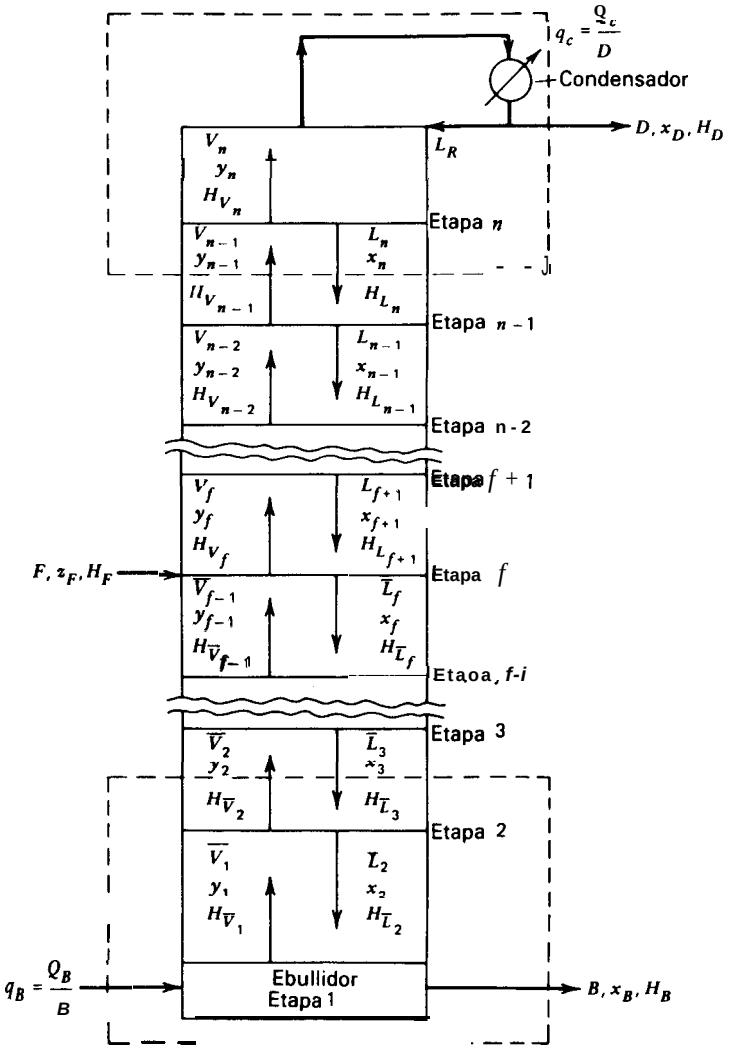


Figura **8.10** Secciones de una **columna de** fraccionamiento.

o bien

$$y_2 = \frac{L}{\bar{V}}x - \frac{Bx_B}{\bar{V}} \tag{8-21}$$

El balance de entalpía es

$$\bar{H}_{\bar{V}_2}\bar{V}_2 + H_B B = H_{\bar{L}_1}\bar{L}_3 + Bq, \tag{8-22}$$

donde

$$Bq_B = Q_B \tag{8-23}$$

La intersección de la línea de operación (8-21) de la sección de agotamiento con la línea (x = y) viene dada por

$$x\bar{V} + Bx_B = \bar{L}x$$

Puesto que

$$\bar{L} - \bar{V} = B$$

la intersección está en $x = x_B$.

El lugar geométrico de las intersecciones de las líneas de operación para la sección de enriquecimiento y la sección de agotamiento de la Fig. 8. ll se obtiene por resolución simultánea de la línea de operación generalizada (8-24) de la sección de enriquecimiento con la línea de operación (8-25) de la sección de agotamiento, que es una generalización de (8-21)

$$y = \frac{L}{V}x + \frac{D}{V}x_D \tag{8-24}$$

$$y = \frac{\bar{L}}{\bar{V}}x - \frac{B}{\bar{V}}x_B \tag{8-25}$$

Restando (8-25) de (8-24) se obtiene

$$y(V - \bar{V}) = x(L - \bar{L}) + (Dx_D + Bx_B) \tag{8-26}$$

Substituyendo el último término entre paréntesis de (8-26) por (8-27), un balance global de componente,

$$Fz_F = Dx_D + Bx_B \tag{8-27}$$

así como el término $(V - \bar{V})$ por un balance total de materia aplicado a la etapa de alimentación,

$$(V - \bar{V}) = F - (\bar{L} - L)$$

y combinando (8-26) con (8-27), se obtiene

$$y = \left(\frac{q}{q-1}\right)x - \left(\frac{z_F}{q-1}\right) \tag{8-28}$$

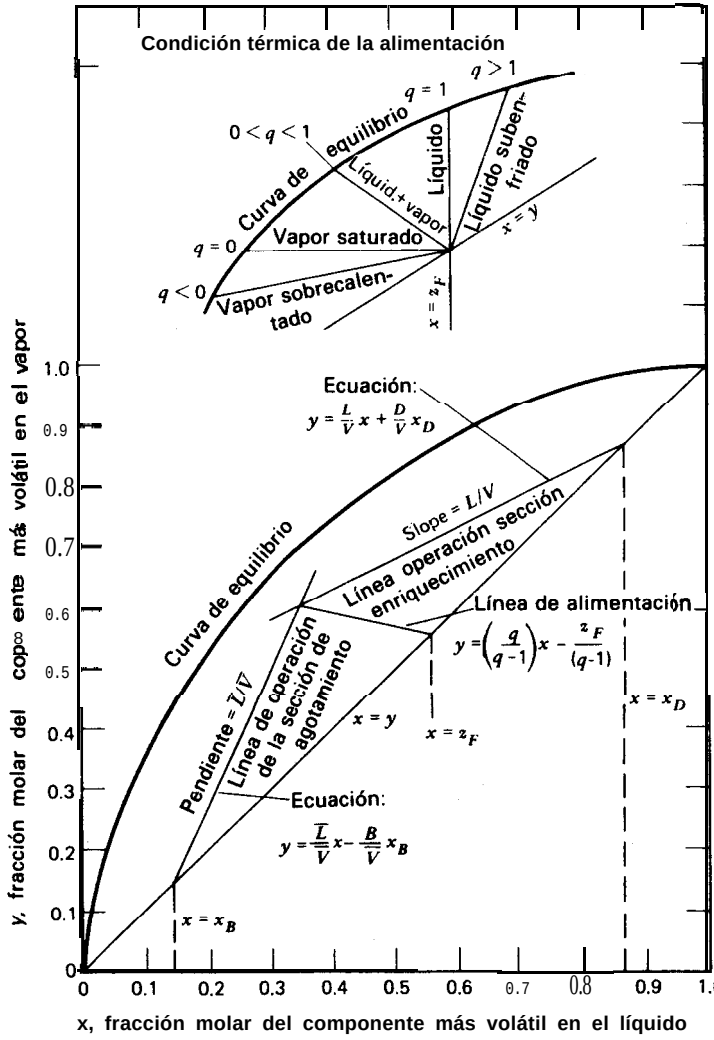


Figura 8.11 Líneas de operación en un diagrama x-y.

donde

$$q = \frac{\bar{L} - L}{F} \tag{8-29}$$

La Ec. (8-28) es la de una recta, que recibe el nombre de línea ***q.*** Su pendiente, $q/(q-1)$, sitúa la intersección de las dos líneas de operación. También se puede demostrar fácilmente que interseca con la línea $x = y$ en $x = z_F$.

Condición térmica de la alimentación

El valor de ***q*** está relacionado con la condición térmica de la alimentación. Se puede demostrar, a partir de las ecuaciones del balance de materia y entalpía aplicados a la etapa de alimentación en la Fig. 8.10, para condiciones de flujo molar constante,

$$H_F F + H_{\bar{V}_f}, \bar{V} + H_{L_f}, L = H_{\bar{L}_f} + H_{V_f} V \tag{8-30}$$

$$F + \bar{V} + L = \bar{L} + V \tag{8-31}$$

Suponiendo $H_{L_{f+1}} = H_{\bar{L}}$ y $H_{\bar{V}}$, $= H_{V_f}$, se puede combinar (8-30) con (8-31) y substituir el resultado en la definición de ***q*** dada por (8-29) para obtener

$$q = \frac{H_{V_f} - H_F}{H_{V_f} - H_{L_f}} \tag{8-32}$$

La Ec. (8-32) establece que el valor de ***q*** se puede obtener dividiendo la entalpía necesaria para transformar la alimentación en vapor saturado por el calor latente de vaporización de la alimentación. El efecto de la condición térmica de la alimentación sobre la pendiente de la línea ***q*** descrito por la Ec. (8-32) se resume y muestra esquemáticamente en la parte superior de la Fig. 8. ll. Se incluyen ejemplos de líneas ***q*** para casos en los que la alimentación está por encima del punto de rocío y por debajo del punto de burbuja.

Determinación del número de etapas teóricas

Una vez localizadas las líneas de operación de la sección de enriquecimiento y de la sección de agotamiento, las etapas teóricas se determinan trazando etapas según el procedimiento descrito en la Sección 8.1.

Si la columna de destilación está equipada con un *ebullidor* ***parcial,*** dicho ebullidor equivale a un contacto teórico ya que, en efecto, en el ebullidor entra una corriente de líquido y sale una corriente de vapor que están en equilibrio: ***B y*** $\bar{V}_1$ en la Fig. 8.10. Sin embargo, no todos los calderines de las columnas operan en esta forma. Algunas columnas están equipadas con *ebullidores* ***totales,*** en los que todo el líquido que entra procedente de la etapa de cola se vaporiza y el producto de colas se retira como vapor, o bien el líquido procedente de la etapa de cola se divide en un producto de colas y una alimentación del ebullidor que es total o parcialmente vaporizada.

Si el vapor de cabeza sólo se condensa parcialmente en un ***condensador parcial.*** en vez de ser totalmente condensado, el condensador opera como otra etapa de la

columna. En la Fig. 8.12 L_R y D, que salen del condensador parcial, están en equilibrio.

Aplicando un balance de materia entre la etapa n y la cabeza de la columna. SC obtiene

$$Vy_{n+1} = Lx_n + Dy_D$$

y, teniendo en cuenta las habituales suposiciones simplificantes, la línea de operación resulta

$$y = \frac{L}{V}x + \frac{D}{V}y_D$$

Esta línea de operación interseca con la línea $(x = y)$ en $x = y_D$. La Fig. X.16. que se considera después, muestra la correspondiente construcción de McCabe-Thiele.

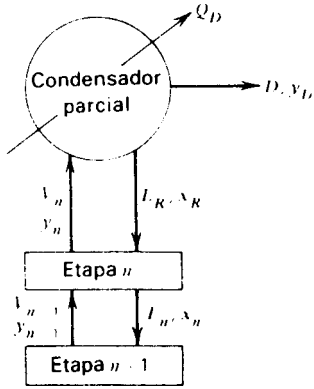


Figura 8.12 Condensador parcial.

Localización de la etapa de alimentación

La localización de la etapa de alimentación está en el punto de cambio para el trazado de etapas entre la línea de operación de la sección de enriquecimiento y la curva de equilibrio y el trazado de etapas entre la línea de operación de la sección de agotamiento y la curva de equilibrio (etapa 3 en la Fig. 8.13*a*). Si para unos mismos valores de x_B, x_D, L/V y $L/\bar{V}$ se toma una localización de la alimentación por debajo de la etapa óptima (etapa **5** en la Fig. 8.13*b*), se requieren más etapas de equilibrio para efectuar la separación.

Si se elige una localización de la etapa de alimentación por encima de la óptima, tal como se indica en la Fig. 8.13*c*, nuevamente más etapas de equilibrio SC ne-

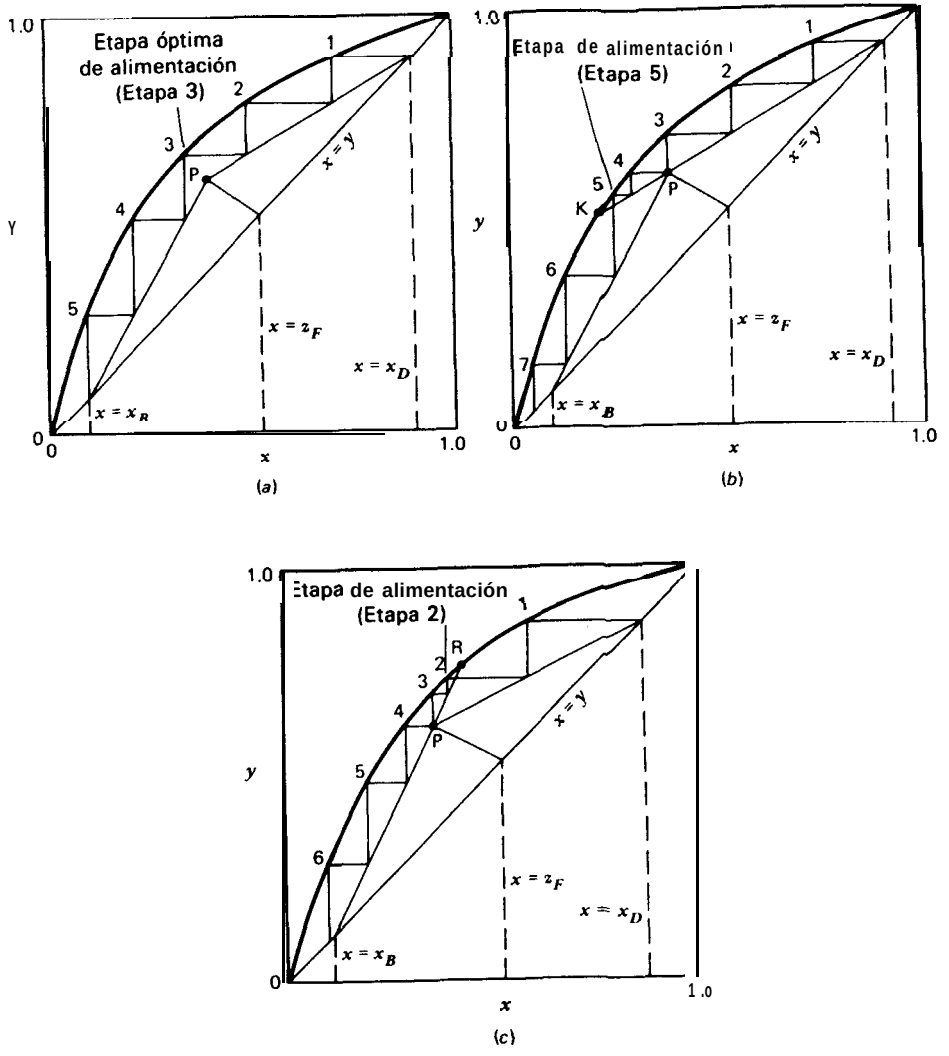


Figura 8.13 Localización de la etapa de alimentación (por conveniencia las etapas se han trazado y contado en la dirección cabeza a cola). (a) Localización óptima de la etapa de alimentación. *(b)* Localización de la etapa de alimentación por debajo de la etapa óptima. (c) Localización de la etapa de alimentación por encima de la etapa óptima.

cesitarán para efectuar la separación que si se utilizase el punto óptimo de alimentación.

Condiciones de operación límite

(a) *Número mínimo de etapas.* En la etapa de enriquecimiento, la mayor inclinación de cualquier línea de operación que pase por el punto x_D puede ser WV = 1. En estas condiciones no se obtiene producto y el número de etapas es mínimo para una separación dada. Para la sección de agotamiento, la menor pendiente de la línea de operación que pasa por x_B puede ser $L/V = 1$, en cuyo caso no se retira corriente de colas.

Para $L = V$, y sin retirar productos, las ecuaciones de la línea de operación (8-24) y (8-25) se transforman simplemente en $y = x$. Esta situación, que recibe el nombre de *reflujo total,* conduce al área máxima posible entre la curva de equilibrio y las líneas de operación y, por tanto, fija el número mínimo de etapas de equilibrio que se requieren para producir x_B y x_D. Una columna puede operar a reflujo total en la forma que se indica en la Fig. 8.14.

(b) Relación de *reflujo mínimo* (L_R/D o L/V). Algebraicamente $L_R/D = (L/V)/(1 - WV)$. Por tanto, L/D es mínimo cuando WV es mínimo. Puesto que ningún punto de la línea de operación puede estar por encima de la curva de equilibrio, la pendiente mínima de la línea de operación está determinada por la intersección de una línea de operación con la curva de equilibrio. En la Fig. 8.15 se muestran las dos situaciones de reflujo mínimo que normalmente se presentan en la práctica.

1. En la Fig. 8.15*a* se observa que la intersección de dos líneas de operación cae sobre la curva de equilibrio. Este caso es típico de mezclas binarias ideales o próximas a la idealidad y se considerará en el Ejemplo 8.4.

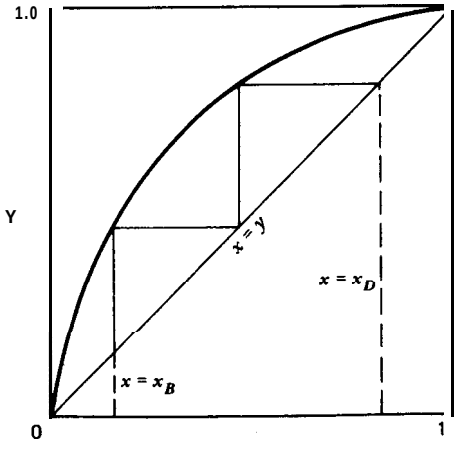


Figura 8.14 Número mínimo de etapas, reflujo total.

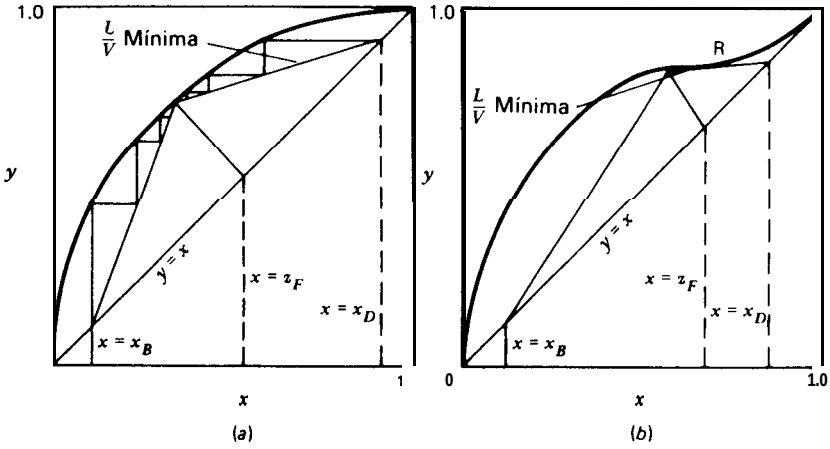


Figura 8.15 Condiciones de mínima relación de reflujo. (*a*) Intersección de las líneas de operación con la curva de equilibrio. (b) Línea de operación tangente a la curva de equilibrio.

2. La pendiente de la línea de operación de la sección de enriquecimiento es tangente a la curva de equilibrio en el llamado punto de toque o de tangencia R de la Fig. 8.15*b*. Este caso puede ocurrir con mezclas binarias no ideales.

En ambos casos se requiere un número infinito de etapas para efectuar la separación con reflujo mínimo. Este caso es justamente contrario al de reflujo total y número mínimo de etapas.

Elevado número de etapas

Cuando las condiciones son tales que interviene un número muy elevado, pero finito, de etapas teóricas, resulta difícil aplicar el método de McCabe-Thiele, ya que, salvo que se utilicen sistemas especiales de coordenadas,' la construcción gráfica puede conducir a resultados poco exactos. Sin embargo, tales condiciones se presentan generalmente para mezclas con temperaturas de ebullición próximas y es razonable admitir que la Volatilidad relativa permanece constante. Si, además, se puede suponer flujo molar constante, se puede aplicar una solución analítica directa para mezclas binarias desarrolladas por Smoker[3] para determinar las etapas necesarias para una separación especificada. Aunque no se deducirá aquí, en la parte (b) del próximo ejemplo se ilustra el método analítico general.

Ejemplo 8.5 Cien kmol por hora de una alimentación que contiene 30 moles % de n-hexano y 70 moles % de n-octano ha de destilarse en una columna que consta de un ebullidor parcial, un plato teórico, y un condensador parcial, operando todos ellos a 1 atm (101,3 kPa). La alimentación, como líquido en el punto de burbuja, se introduce en el ebullidor,

del que se retira de forma continua un líquido como producto de colas. El reflujo se devuelve al plato como líquido en el punto de burbuja. El vapor destilado contiene 80 moles % de n-hexano y la relación de reflujo (L_R/D) es 2. Supóngase que el ebullidor parcial, el plato y el condensador parcial se comportan cada uno como una etapa de equilibrio.

(a) Utilizando el método de McCabe-Thiele, calcúlese la composición de las colas y los moles de destilado producido por hora.

(b) Si la volatilidad relativa α se supone constante con un valor de 5 para el intervalo de composición de este ejemplo (la volatilidad relativa varía realmente desde 4,3 en el ebullidor hasta 6,0 en el condensador) calcúlese analíticamente la composición de las colas.

Solución. Siguiendo el procedimiento del Capítulo 6, hay $N_D = C + 2N + 5$ grados de libertad. Con dos etapas y dos especies, $N_D = 11$. En este problema están especificados:

Variables de la corriente de alimentación	4
Presiones del plato y del ebullidor	2
Presión del condensador	1
Q para el plato	1
Número de etapas	1
Relación de reflujo, L_R/D	1
Composición del destilado	1
	11

El problema está totalmente especificado y se puede resolver.

(a) **Solución gráfica.** En la Fig. 8.16 se presenta un diagrama del separador así como la solución gráfica, que se obtiene de la siguiente manera

1. Se localiza el punto $y_D = 0{,}8$ sobre la línea $x = y$.
2. Se fijan las condiciones en el condensador, y como x_R está en equilibrio con y_D, se localiza el punto x_R, y_D.
3. Se traza ahora la línea de pendiente $L/V = 2/3$ que pasa por el punto $y_D = 0{,}8$. Téngase en cuenta que $(L/V) = (L/D)/[1 + (L/D)]$.
4. Se trazan tres etapas teóricas y se lee la composición de colas $x_B = 0{,}135$.

La cantidad de destilado se determina a partir de balances globales de materia. Para hexano

$$z_F F = y_D D + x_B B$$

Por tanto

$$(0.3)(100) = (0.8)D + (0.135)B$$

y para el flujo total

$$B = 100 - D$$

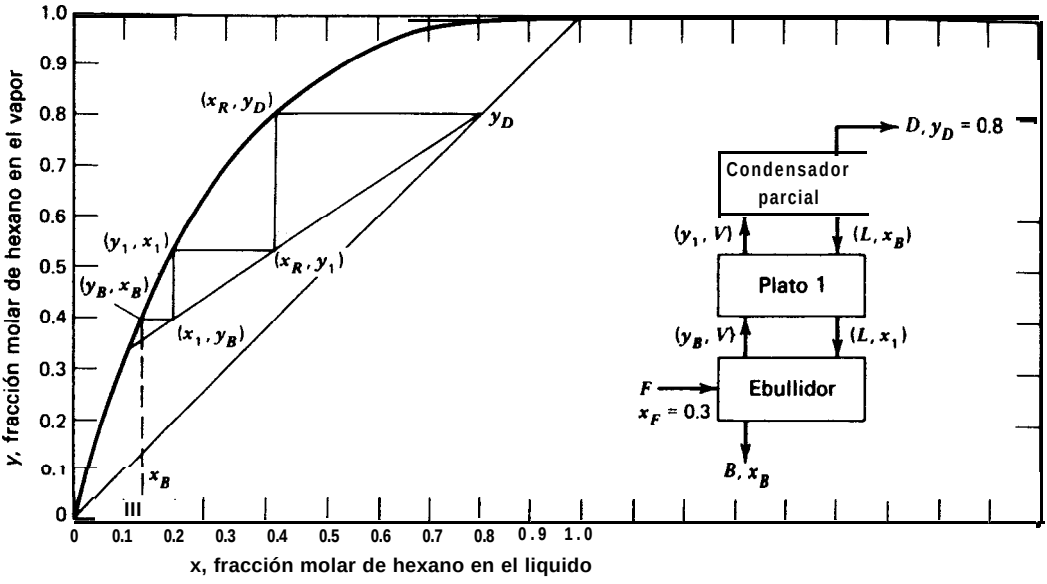


Figura 8.16 Solución del Ejemplo 8.5.

Despejando D de estas ecuaciones se obtiene

$$D = 24{,}8 \text{ kmol/h}$$

(b) **Solución analítica.** Según (3-10), para α constante las composiciones de equilibrio vienen dadas por

$$x = \frac{y}{y + \alpha(1 - y)} \qquad (8\text{-}33)$$

La solución se obtiene según la siguiente secuencia

1. La composición del líquido x_R que sale del condensador parcial se calcula a partir de (7-33)

$$x_R = \frac{0.8}{0.8 + 5(1 - 0.8)} = 0.44$$

2. Después se determina y_1 mediante un balance de materia aplicado al condensador parcial,

$$Vy_1 = Dy_D + Lx_R$$
$$y_1 = (1/3)(0.8) + (2/3)(0.44) = 0.56$$

3. Según (8-33), para el plato 1

$$x_1 = \frac{0.56}{0.56 + 5(1 - 0.56)} = 0.203$$

4. Aplicando un balance de materia a las dos etapas superiores,

$$Vy_3 = Dx_D + Lx_1$$
$$y_B = 1/3(0.8) + 2/3(0.203) = 0.402$$

5. $x_B = \dfrac{0.402}{0.402 + 5(1 - 0.402)} = 0.119$

Aproximando la curva de equilibrio, $\alpha = 5$, se obtiene el resultado $x_B = 0{,}119$ en vez de $x_B = 0{,}135$.

□

Ejemplo 8.6 (a) Resuélvase gráficamente el Ejemplo 8.5 suponiendo que la alimentación se introduce en el plato 1 en vez de en el ebullidor. (b) Determínese el número mínimo de etapas que se requieren para realizar la separación calculada.

Solución. (a) El diagrama de flujo y la solución que se muestran en la Fig. 8.17 se obtienen en la forma que se indica a continuación.

1. Se localiza el punto x_B, y_D sobre la Línea de equilibrio.
2. Se traza la línea de operación para la sección **de** enriquecimiento, a través del punto y = x = 0,8 y cuya pendiente es $WV = 2/3$.
3. La intersección de la línea q, $x_F = 0{,}3$ (líquido saturado) **con** la línea de operación de la sección de enriquecimiento se localiza en el punto P. La línea de operación de la sección de agotamiento debe de pasar también por este punto.
4. La pendiente de la línea de operación de la sección de agotamiento se obtiene por tanteo, habida cuenta de que hay tres contactos de equilibrio en la columna, con la etapa intermedia situada en el cambio de una línea de operación a otra. El resultado es $x_B = 0{,}07$ y la cantidad de destilado se obtiene a partir de balances combinados de materia, total y de hexano (como en el Ejemplo 8.5a),

$$(0.3)(100) = (0.80) + 0.07(100 - D)$$

Por tanto

$$D = 31.5 \text{ moles/h}$$

Comparando este resultado con el obtenido en el Ejemplo 8.5, se encuentra que la pureza de las colas y el rendimiento del destilado han mejorado al introducir la alimentación en el plato 1 en vez de hacerlo en el calderín.

(b) La construcción correspondiente a reflujo total ($WV = 1$, sin alimentación ni productos y con un número mínimo de platos) se muestra en la Fig. 8.18,. Se requieren algo más de dos etapas para $x_B = 0{,}07$ en comparación de las tres etapas que se requerían anteriormente.

c l

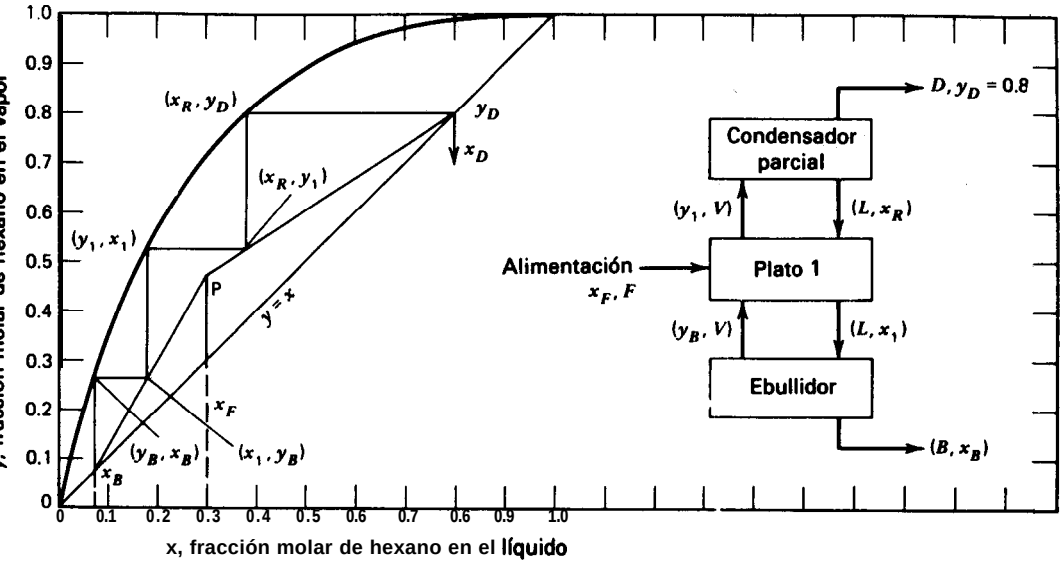


Figura 8.17 Solución del Ejemplo 8.7.

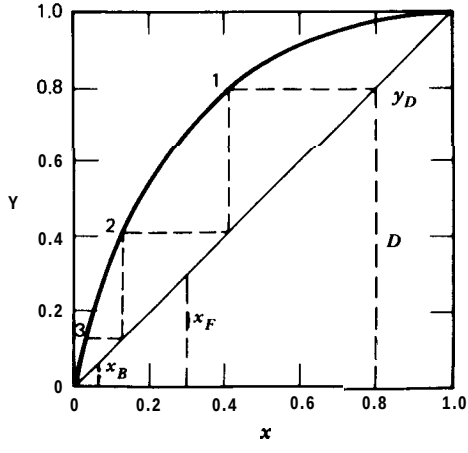


Figura 8.18 Solución para el caso de reflujo total del Ejemplo 8.6.

8.7 Eficacia de las etapas

En el tratamiento precedente de las etapas de contacto se ha supuesto que las fases que salen de las etapas están en equilibrio termodinámico. En el equipo industrial de múltiples etapas en contracorriente no siempre resulta práctico utilizar un tiempo de residencia y un intimo contacto suficientes para alcanzar el equilibrio. Por tanto, las variaciones de concentración que tienen lguar en una determinada etapa son menores que las que se obtendrían a partir de las condiciones de equilibrio. Una forma de caracterizar este hecho es mediante la ***eficacia global de las etapas*** para un particular separador

$$\text{Eficacia global de las etapas} = \frac{\text{Contactos teóricos para una separación dada}}{\text{Núm. real de etapas necesarias para la misma separación}} \times 100\%$$

Esta definición tiene la ventaja de una utilización muy sencilla; sin embargo, no tiene en cuenta la variación de eficacia de una etapa a otra debida a cambios de las propiedades físicas del sistema originados por variaciones de composición y temperatura. Además, las eficacias pueden ser diferentes para distintos compuestos.

Una eficacia de etapa frecuentemente utilizada para describir el comportamiento de un plato determinado para unos componentes dados ***es*** la ***eficacia de Murphree de*** un ***plato.***[4] Esta eficacia puede definirse tomando como base una u otra fase y, para un componente dado, es igual a la variación real de composición de la fase dividida por la variación prevista por consideraciones de equilibrio. Esta definición, aplicada a la fase de vapor, puede expresarse matemáticamente como

$$E_V = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}} \times 100\% \qquad \textbf{(8-34)}$$

donde E_V es la eficacia de Murphree basada en la fase de vapor, e y^* es la hipotética composición de la fase de vapor que estuviese en equilibrio con el líquido que sale de la etapa. Téngase en cuenta que en platos de gran diámetro existen apreciables diferencias de composición en el líquido, de forma que el vapor generado por el primer líquido que llega al plato será más rico en el componente ligero que el vapor generado por el líquido existente en el mismo. Esto puede dar lugar a un vapor ***medio*** más rico en el componente ligero que el que estuviese en equilibrio con el líquido a la salida del plato, lo que equivale a una eficacia de Murphree superior al 100%. Se puede definir una eficacia E_L para la fase líquida análoga a E_V utilizando concentraciones de la fase líquida.

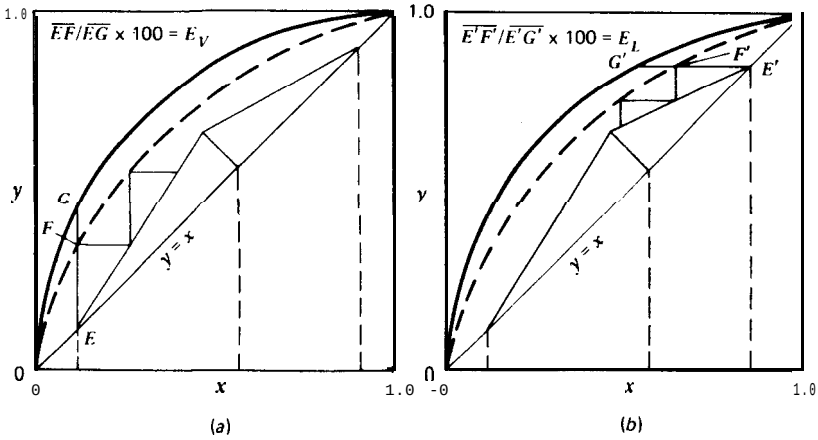


Figura 8.19 Eficacias de Murphree para platos. (a) Basadas en la fase de vapor. (b) Basadas en la fase de líquido.

En el trazado de las etapas, la eficacia de Murphree representa el porcentaje de la distancia que ha de tomarse desde la línea de operación hasta la línea de equilibrio, de forma que solamente se avanza un porcentaje E_V o E_L del recorrido total medido en dirección vertical u horizontal, respectivamente. Esto se representa en la Fig. 8.19*a* para el caso de eficacias de Murphree basadas en la fase de vapor y en la Fig. 8.19*b* para el caso de la fase líquida. Como puede observarse, las composiciones reales de las fases que salen de las etapas substituyen a las curvas de equilibrio termodinámico para un conjunto particular de líneas de operación.

8.8 Aplicación a columnas de destilación compleja

En la Fig. 8.9 se muestra un esquema de destilación con alimentación múltiple. En ausencia de la corriente lateral L_s, este esquema no afecta a las ecuaciones del balance de materia relacionadas con la sección de enriquecimiento de la columna por encima del punto de alimentación superior F_1. La sección de la columna comprendida entre el punto superior de alimentación y el punto inferior de alimentación F_2 (en ausencia de la alimentación F) está representada por una línea de operación de pendiente L'/V' que interseccionа con la línea de operación de la sección de enriquecimiento. Para la sección de agotamiento de la columna se puede seguir un razonamiento análogo. Por consiguiente, se pueden aplicar los fundamentos gráficos de McCabe-Thiele, tal como se muestra en la Fig. 8.20*a*. En la Fig. 8.20*b* se representa gráficamente la condición de operación correspondiente a la Fig. 8.9, con $F_1 = F_2 = 0$, pero $L_s \neq 0$.

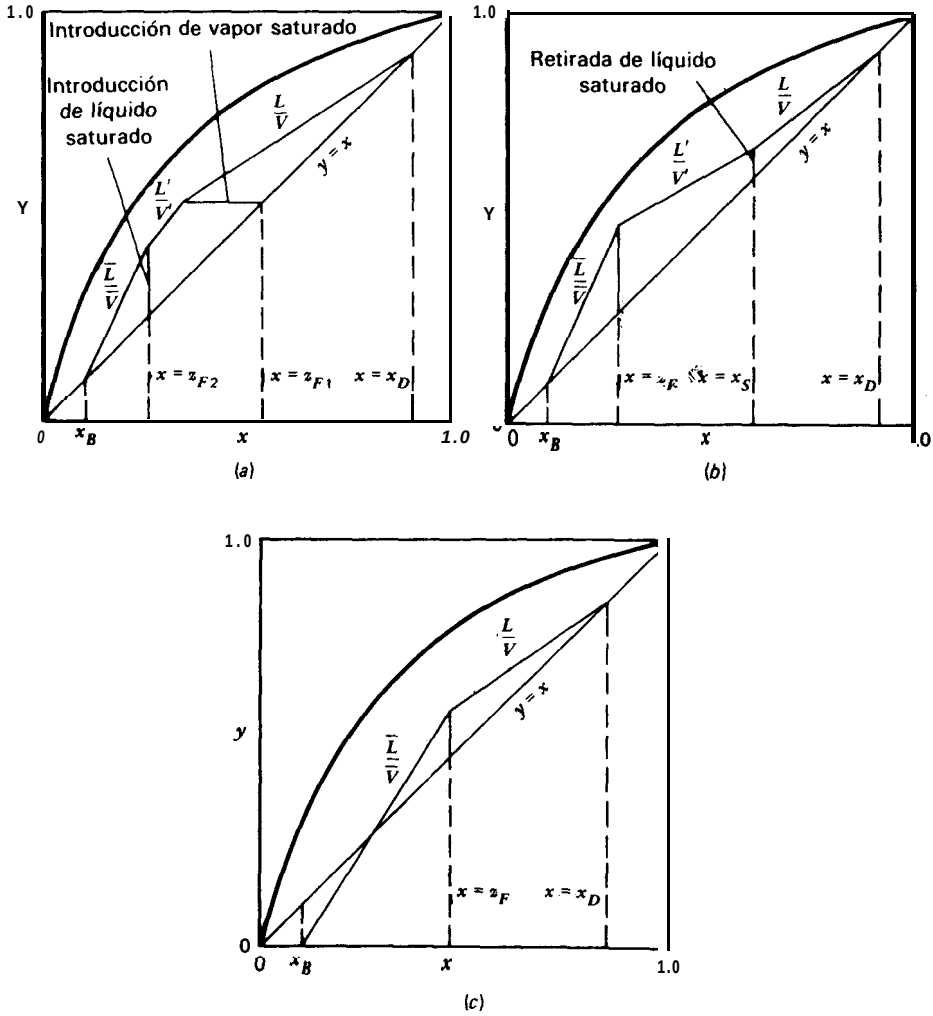


Figura **8.20** **Variación de las condiciones de operación. (a) Dos alimentaciones (liquido saturado y vapor saturado). (b) Una alimentación y una corriente lateral (líquido saturado). (c) sistema con vapor directo.**

Para ciertos tipos de destilación se introduce un gas inerte caliente directamente en la base de la columna. Se puede utilizar vapor de agua si uno de los componentes de la mezcla es agua, o bien si el agua puede formar una segunda fase reduciendo así la temperatura de ebullición, tal como ocurre en la destilación de grasas con vapor, donde no se utiliza calderín sino que el calor es suministrado por

vapor vivo sobrecalentado. En esta aplicación, Q_B de la Fig. 8.9 es una corriente de composición $y = 0$. que para $x = x_B$ se transforma en un punto de la línea de operación, puesto que las corrientes que se cruzan en este punto existen realmente en el extremo de la columna. En la Fig. 8.20*c* se representa gráficamente la utilización de vapor directo, en vez de un calderín, para la condición de operación $F_1 = F_2 = L, = 0$.

Ejemplo 8.7 Una columna compleja de destilación, equipada con un ebullidor parcial y un condensador total, que opera en estado estacionario con alimentación de liquido saturado, tiene una salida de corriente lateral en la sección de enriquecimiento. Efectuando las simplificaciones habituales:

(a) Dedúzcase una ecuación para las dos líneas de operación

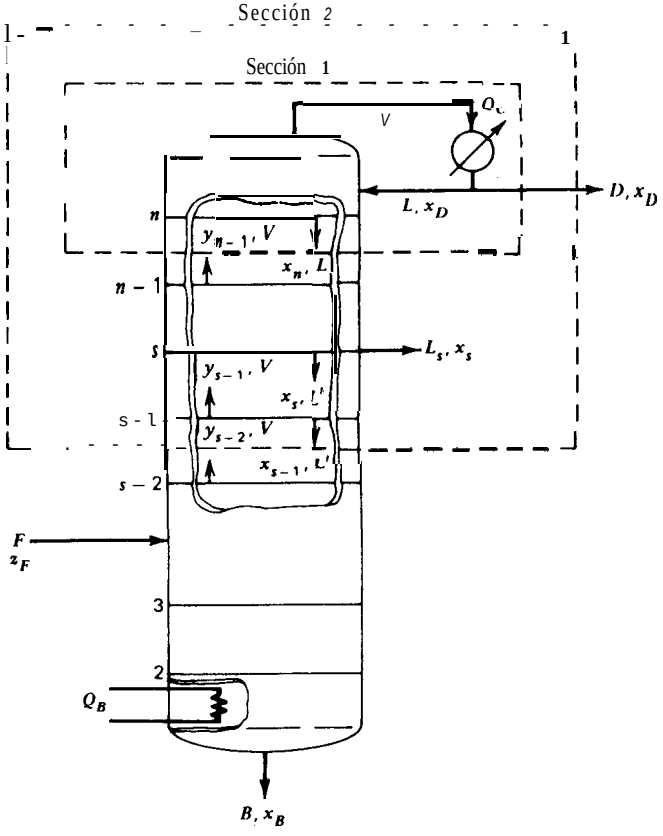


Figura 8.21 Diagrama de flujo para el Ejemplo 8.7

(b) Hállese el punto de intersección de estas líneas de operación.

(c) Hállese la intersección con la diagonal de la línea de operación comprendida entre F y L_s.

(d) Preséntese la construcción de un diagrama x-y.

Solución. (a) Aplicando un balance de materia a la sección 1 de la Fig. 8.21, se obtiene

$$V_{n-1}y_{n-1} = L_n x_n + Dx_D$$

Para la sección 2

$$V_{s-2}y_{s-2} = L'_{s-1}x_{s-1} + L_s x_s + Dx,$$

Teniendo en cuenta las habituales suposiciones simplificantes, las dos líneas de operación son

$$y = \frac{L'}{V}x + \frac{L_s x_s + Dx_D}{V} \qquad \text{Y} \qquad y = \frac{L}{V}x + \frac{D}{V}x_D$$

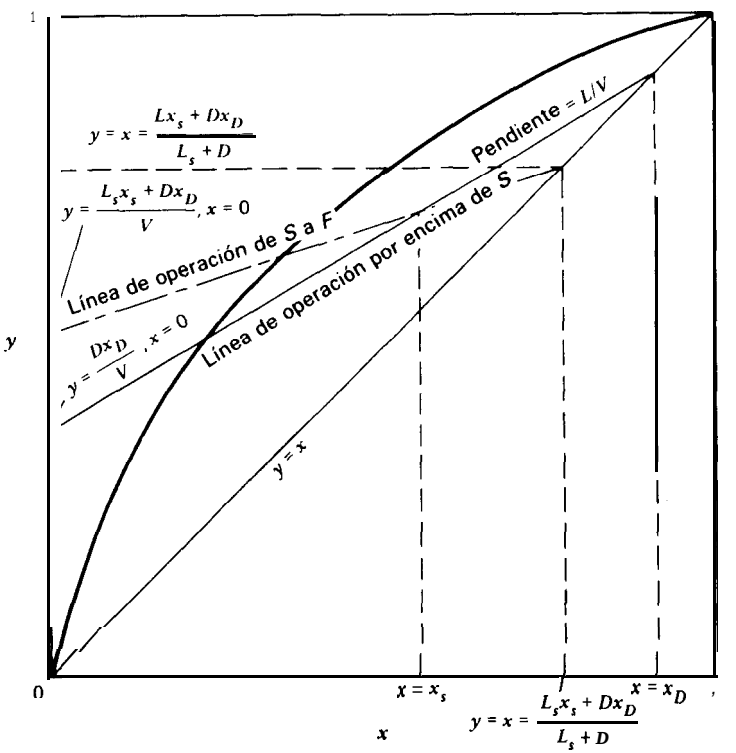


Figura 8.22 Solución gráfica del Ejemplo 8.7.

(b) Igualando las dos líneas de operación se encuentra que la intersección ocurre para

$$(L - L')x = L_s x_s$$

y, puesto que $L - L' = L_s$, el punto de intersección es $x = x_s$.

(c) La intersección de la líneas

$$y = \frac{L'}{V} x + \frac{L_s x_s + D x_D}{V}$$

con

$$y = x$$

se produce para

$$x = \frac{L_s x_s + D x_D}{L_s + D}$$

(d) En la Fig. 8.22 se muestra el diagrama x-y.
□

8.9 Consideraciones económicas

En los problemas de diseño de etapas de contacto que se han considerado en este capítulo se han obtenido soluciones para unas dadas condiciones de operación, relaciones de reflujo, número de etapas o platos, localizaciones de la alimentación, así como otras especificaciones. Hay un número infinito de soluciones posibles para un requerimiento de separación dado, puesto que se pueden utilizar infinitas combinaciones de, por ejemplo, etapas y relaciones de reflujo. La selección final está basada esencialmente en consideraciones económicas, que incluyen el inmovilizado necesario para la adquisición e instalación del equipo, así como los costes de operación y servicios, mano de obra, materias primas y mantenimiento.

Al aumentar la relación de reflujo disminuye el número de etapas teóricas necesarias pero aumentan las exigencias de flujo interno, diámetro del equipo y consumo energético. Con frecuencia es preciso resolver el problema de separación. un considerable número de veces, imponiendo diferentes condiciones de operción y valorando cuidadosamente el efecto que cada solución particular ejerce sobre el coste total. El diseño de las condiciones óptimas se trata en el Capítulo 13.

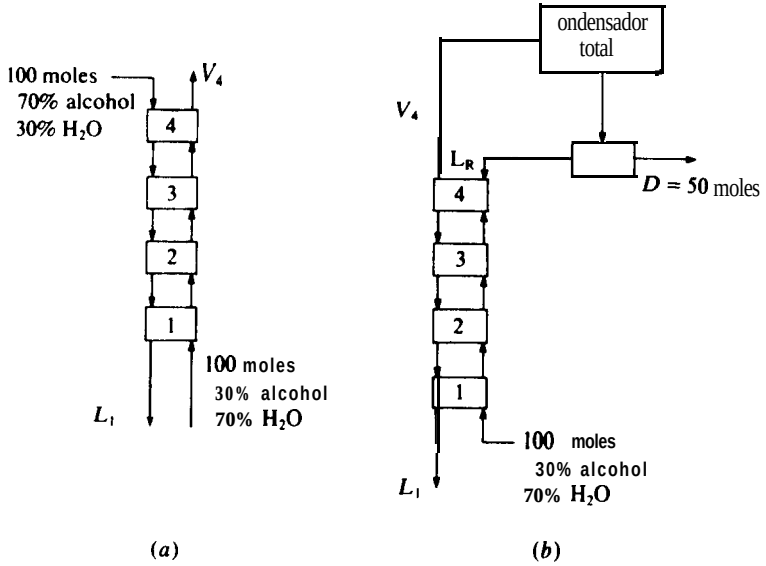
Referencias bibliográficas

1. McCabe, W. L., and E. W. Thiele, *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 605–611 (1925).
2. Horvath, P. J., and R. F. Schubert, *Chem. Eng.*, *65* **(3)**, 129-332 (February **10**, 1958).
3. Smoker, E. H., *Trans. AIChE*, *34*, 165-172 (1938).
4. Murphree, E. V., *Znd. Eng. Chem.*, **17**, 747–750, 960–964 (1925).

Problemas

A cada uno de los problemas que siguen son aplicables, excepto que se especifique lo contrario, las habituales suposiciones simplificantes de alimentación y reflujo como líquidos saturados, plato de alimentación óptimo, que no hay pérdidas de calor, estando estacionario y flujos molares constantes de líquido y vapor. Se pueden proponer fácilmente problemas adicionales a partir de muchos de los problemas del Capítulo 10.

8.1 Se dispone de una carga de 100 kmol de una mezcla líquida que contiene 20 moles % de benceno y 80 moles % de clorobenceno. Se desea rectificar esta mezcla a 1 atm para obtener unas colas que contengan solamente 0,1 moles % de benceno. La volatilidad relativa puede considerarse constante e igual a 4,13. Se dispone de un calderín para vaporizar la alimentación y una columna equivalente a cuatro platos teóricos. La operación se conduce a reflujo total, manteniendo, mientras no se alcanza el estado estacionario, una cantidad finita de destilado en el tanque de devolución de reflujo. Cuando se alcanza el estado estacionario las colas contienen 0,1 moles % de benceno. ¿Qué cantidad de colas se puede obtener con este aparato? La retención de la columna es despreciable en comparación con la del calderín y la del tanque de reflujo.



Datos de equilibrio, fracción molar de alcohol

x	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
y	0.2	0.5	0.68	0.82	0.94

8.2 (a) Para la cascada (a) que se representa anteriormente, calcúlese la composición de las corrientes V_4 y L_1. Supóngase flujo molar constante, presión atmosférica, alimentaciones de líquido y vapor saturados, así como los datos de equilibrio que se dan más abajo. Las composiciones están en moles %.

(b) Para las composiciones de las alimentaciones correspondientes al apartado (a), ¿cuántas etapas serían necesarias para producir una corriente V_4 conteniendo 85% de alcohol?

(c) Para la configuración de la cascada *(b)*, con $D = 50$ moles, ¿cuáles serán las composiciones de D y L_1?

(d) Para la configuración de la cascada **(b)**, ¿cuántas etapas se requieren para que D contenga 50% de alcohol?

8.3 En una unidad de purificación de alcohol isopropílico se obtiene como producto de cabeza un destilado con 45% en peso de alcohol isopropílico, 50% en peso de éter diisopropílico y 5% en peso de agua. La compañía desea recuperar el éter de esta corriente por extracción líquido-líquido en contracorriente con agua, con el fin de producir éter que no contenga más de 2,5% en peso de alcohol, así como un alcohol extraído con una concentración no inferior a 20% en peso. La unidad operará a 25°C y 1 atm. Calcúlese el número de etapas teóricas que se requieren utilizando el diagrama de McCabe-Thiele con la suposición de relaciones de fases constantes.

¿Es posible obtener un alcohol extraído con una concentración del 25% en peso?

Datos del equilibrio entre fases a 25 °C y 1 atm

Fase etérea			Fase acuosa		
Peso % Alcohol	Peso % Éter	Peso% Agua	Peso % Alcohol	Peso % Éter	Peso % Agua
2.4	96.7	0.9	8.1	1.8	90.1
3.2	95.7	1.1	8.6	1.8	89.6
5.0	93.6	1.4	10.2	1.5	88.3
9.3	88.6	2.1	11.7	1.6	86.7
24.9	69.4	5.7	17.5	1.9	80.6
38.0	50.2	11.8	21.7	2.3	76.0
45.2	33.6	21.2	26.8	3.4	69.8

Puntos adicionales del límite de las fases

Alcohol, peso %	Éter, peso %	Agua, peso %
45.37	29.70	24.93
44.55	22.45	33.00
39.57	13.42	47.01
36.23	9.66	54.11
24.74	2.74	72.52
21.33	2.06	76.61
0	0.6	99.4
0	99.5"	0.5"

" Estimado

8.4 Resuélvanse gráficamente los siguientes problemas del Capítulo 1: (a) 1.12; (b) 1.13; *(c) 1.14;* (d) 1.15; (e) 1.16 y (f) 1.19.

8.5 Ha de agotarse un componente aromático en una fracción de petróleo por contacto directo en contracorriente con vapor de agua sobrecalentado utilizando una columna de platos. La operación es isotérmica a 130°C y la presión total es 108,3 kPa.

Flujo de alimentación de la fracción de petróleo: 3 175 kg/h
Concentración del aromático en la alimentación: 5% en peso
Moles de vapor de agua/mol de aceite = 3,34
Presión de vapor del aromático a 130°C = 150 kPa
Peso molecular de la fracción de petróleo = 220
Peso molecular del aromático = 78

Calcúlese el número de platos teóricos que se requieren suponiendo que la fracción de petróleo y el agua no son miscibles y que la relación agua/fracción de petróleo se mantiene constante en la columna.

8.6 Por la parte superior de una columna de agotamiento, provista de calderín, se introduce aire líquido como alimentación. La columna opera esencialmente a la presión atmosférica. El sesenta por ciento del oxígeno contenido en la alimentación ha de retirarse de las colas como vapor procedente del calderín. Este producto contendrá 0,2 moles % de nitrógeno. Tomando como base las suposiciones y los datos que se indican más abajo, calcúlese:

(a) los moles % de nitrógeno en el vapor que abandonan el plato superior.
(b) Los moles de vapor que se generan en el calderín por 100 moles de alimentación.
(c) El número de platos teóricos necesarios.

Notas: Para simplificar el problema, supóngase un flujo molar constante igual al de moles de alimentación. El aire líquido contiene 20,9 moles % de oxígeno y 79,1 moles % de nitrógeno. Los datos de equilibrio [*Chem. Met. Eng.,* 35, 622 (1928)] a la presión atmosférica son:

Temperatura ° *K*	*Moles % de* N_2 *en el líquido*	*Moles % de* N_2 *en el vapor*
77.35	***100.00***	***100.00***
JJ.98	***90.00***	*97.17*
78.73	*79.00*	*93.62*
79.44	*70.00*	*90.31*
80.33	*60.00*	*85.91*
81.35	*50.00*	*80.46*
82.54	*40.00*	*73.50*
83.94	*30.00*	*64.05*
85.62	*20.00*	*50.81*
87.67	*10.00*	*31.00*
90.17	*0.00*	*0.00*

8.7 El gas que sale de un fermentador de alcohol consta de una mezcla de aire y CO_2, con un contenido de 10 moles % de CO_2 que ha de absorberse en una solución 5,0 N de trietanolamina que contiene 0,04 moles de dióxido de carbono por mol de amina. Si la columna opera isotérmicamente a 25°C, el líquido que sale contiene 0,8 veces la cantidad máxima de CO_2 y la absorción se realiza en una columna de seis platos teóricos, calcúlese:

(a) Moles de disolución de amina/mol de alimentación gaseosa
(b) Composición del gas a la salida

Datos de equilibrio

Y	0.003	0.008	0.015	0.023	0.032	0.043	0.055	0.068	0.083	0.099	0.12
X	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.11

Y = moles de CO_2/mol de aire; X = moles de CO_2/mol de solución amina

8.8 Un aceite crudo utilizado para absorber benceno a partir de gas de horno alto ha de agotarse con vapor de agua en una columna de platos de barboteo, que opera a la presión atmmosférica, con el fin de recuperar el benceno disuelto. Las condiciones de equilibrio están aproximadamente representadas por la ley de Henry, de tal forma que cuando la fase de aceite contiene 10 moles % de C_6H_6 la presión parcial de C_6H_6 es 5,07 kPa. El aceite puede considerarse no volátil y la operación adiabática. El aceite a la entrada contiene 8 moles % de benceno, del que se recupera el 75%. El vapor de agua a la salida contiene 3 moles % de C_6H_6.

(a) ¿Cuántas etapas teóricas ha de tener la columna?
(b) ¿Cuántos moles de vapor de **agua** se requieren por cada cien moles de mezcla benceno-aceite?
(c) Si se recuperase el 85% del benceno con los mismos **flujos** de aceite y vapor de agua, ¿**cuántas** etapas teóricas serían necesarias?

8.9 Una planta de recuperación de disolvente consta de una columna de absorción de platos y otra columna de agotamiento, también de platos. En la columna de absorción se recupera el noventa por ciento del benceno (B) contenido en la corriente gaseosa. La concentración de benceno a la entrada es $Y_1 = 0{,}06$ moles de B/mol de gas exento de B. El aceite que entra por la parte superior del absorbedor contiene $X_2 = 0{,}01$ moles de B/mol de aceite puro. En la corriente de salida, $X_1 = 0{,}19$ moles de B/mol de aceite puro. La temperatura de operación es 77°F (25°C).

Para agotar el benceno absorbido por el aceite se utiliza vapor directo sobrecalentado a 110°C. La concentración de benceno en el aceite a la entrada y a la salida, expresada en relaciones molares, es 0,19 y 0,01, respectivamente. La relación de flujo de aceite (puro) a flujo de gas (exento de aceite) es 2,0. Los vapores se condensan, se separan y se retiran.

Pesos moleculares: aceite = 200 benceno = 78 gas = 32

Datos de equilibrio para las presiones de las columnas

X en el aceite	0	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20	0.24	0.28
Y en el gas, 25°C	0	0.011	0.0215	0.032	0.0405	0.0515	0.060	0.068
Yen el vapor de agua, 110°C	0	0.1	0.21	0.33	0.47	0.62	0.795	1.05

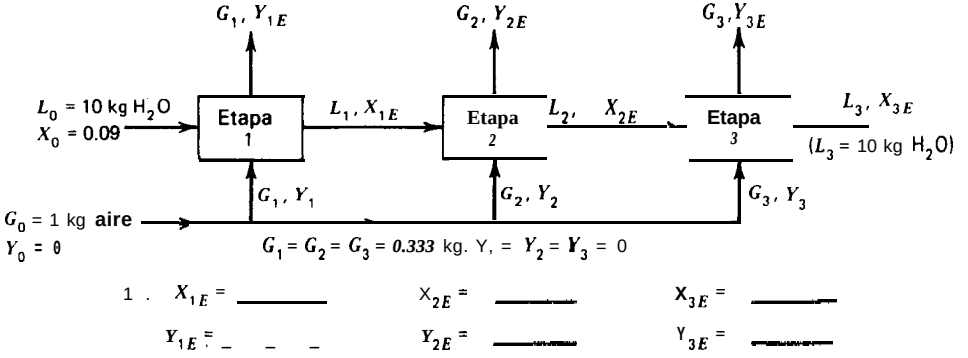
Calcúlese:

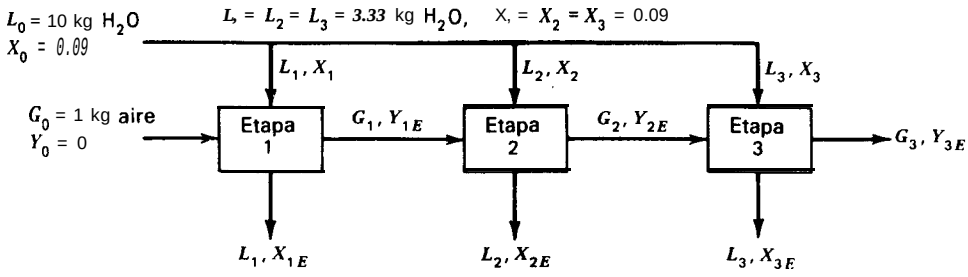
(a) Relación de flujos molares en el absorbedor
(b) Número de platos teóricos del absorbedor
(c) Flujo mínimo de vapor de agua que se requiere para separar el benceno contenido en un mol de aceite para las condiciones terminales, suponiendo una columna con un número infinito de platos.

8.10 Un gas A disuelto en agua ha de desorberse poniendo en contacto una corriente de agua con aire en tres etapas ideales.

El aire que entra, G,, no contiene A mientras que la alimentación líquida, L_o, contiene **0,09 kg de A/kg** de agua. La relación en peso **de** agua a aire en las corrientes de alimentación es en cada caso de **10/1**.

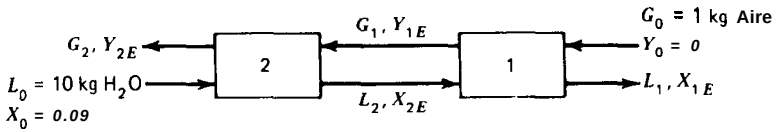
Utilizando el diagrama de equilibrio que se indica más abajo, calcúlense las incógnitas que se relacionan para cada una de las configuraciones que se señalan y compárese la recuperación de A para los tres casos.





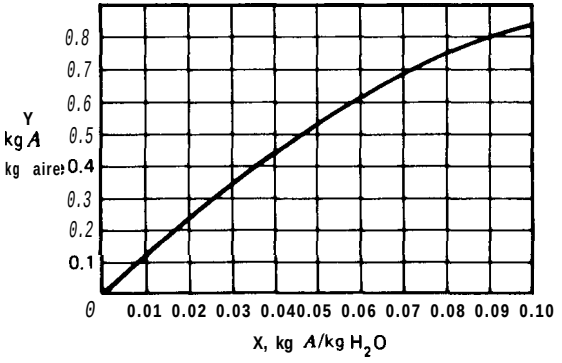
2. Y_{1E} = _____ Y_{2E} = _____ Y_{3E} = _____

X_{1E} = _____ X_{2E} = _____ X_{3E} = _____



3. Y_{2E} = _____ X_{2E} = _____

Y_{1E} = _____ X_{1E} = _____



8.11 Una mezcla de líquido saturado con 69,4 moles % de benceno en tolueno ha de destilarse de forma continua a la presión atmosférica para producir un destilado con 90 moles % de benceno y un rendimiento de 25 moles de destilado por cada 100 moles de alimentación. La alimentación se envía a un destilador calentado con vapor, del que se retira de forma continua el residuo. Los vapores procedentes del destilador pasan directamente a un condensador parcial. Desde un separador de líquido que sigue al condensador, se devuelve el reflujo al destilador. El vapor procedente del separador, que está en equilibrio con el líquido de reflujo, se envía a un condensador total y se retira de forma continua como destilado. En el equilibrio la relación molar de benceno a tolueno en el vapor puede tomarse igual a 2,5 veces la relación molar de benceno a tolueno en el líquido. Calcúlese analítica y gráficamente el número total de moles de vapor generado en el destilador por cada 100 moles de alimentación.

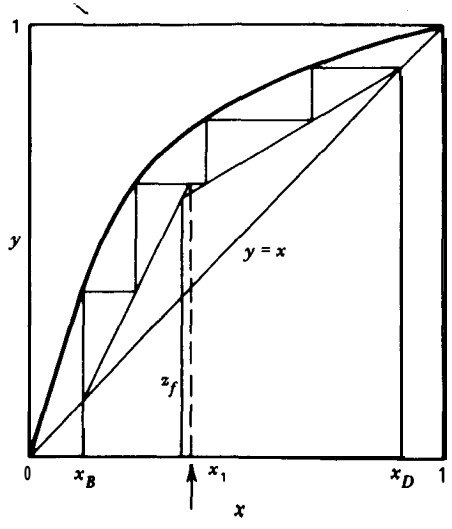
8.12 Una mezcla de *A* (más volátil) y *B* se separa en una columna de destilación de platos. En los dos ensayos distintos realizados con una alimentación de líquido saturado de

40 moles % de **A,** se obtuvieron las siguientes composiciones, en moles % de **A,** para muestras de corrientes de líquido y vapor tomadas de tres etapas consecutivas, comprendidas entre la alimentación y el condensador total de cabeza:

Etapa	Ensayo 1		Ensayo 2	
	V	L	V	L
$M+2$	80.2	72.0	75.0	68.0
$M+1$	76.5	60.0	68.0	60.5
M	66.5	58.5	60.5	53.0

Determínese la relación de reflujo y la composición de cabezas en cada caso, suponiendo que la columna tiene más de tres etapas.

8.13 El diagrama de **McCabe-Thiele** que se representa más abajo se refiere a una columna de destilación ordinaria. **¿Cúal** es el significado de x, (significado físico y numérico)?



8.14 Una mezcla de líquido saturado que contiene 70 moles % de benceno y 30 moles % de tolueno ha de destilarse a la presión atmosférica con el fín de 'producir un destilado de 80 moles % de benceno. Se consideran los cinco procedimientos que se mencionan más abajo. Para cada uno de los procedimientos, calcúlense y tabúlense los siguientes apartados:

(a) Moles de destilado por 100 moles de alimentación
(b) Moles totales de vapor generado por mol de destilado

(c) Moles por ciento de benceno en el residuo
(d) Constrúyase un diagrama y-x para cada uno de los apartados anteriores. Indíquese sobre ellos las composiciones del producto de cabeza, del reflujo y del residuo
(e) Si el objetivo es maximizar la recuperación total del benceno, ¿cuál, si es que alguno, de estos procedimientos es preferible?

Nota: Supóngase que la volatilidad relativa es 2,5.

Descripción de los procedimientos

1. Destilación continua seguida de condensación parcial. La alimentación se introduce en el calderín, del que se retira de forma continua el residuo. El vapor entra por la parte superior de un condensador parcial provisto de un serpentín helicoidal de refrigeración y descarga en un pequeño depósito, desde el cual se devuelve el líquido como reflujo al sistema de destilación, mientras que el vapor residual se condensa para obtener un producto con 80 moles % de benceno. La relación molar de reflujo a producto es 0,5.
2. Destilación continua en una columna con un plato teórico. La alimentación se introduce en el calderín, del cual se retira de forma continua el residuo. El vapor procedente del plato entra por la parte superior de un condensador parcial provisto de un serpentín helicoidal de refrigeración y descarga en un pequeño depósito, desde el cual se devuelve el líquido como reflujo al plato, mientras que el vapor residual se condensa para obtener un producto con 80 moles % de benceno. La relación molar de reflujo a producto es 0,5.
3. Destilación continua en una columna con dos platos teóricos. La alimentación se introduce en el calderín, del cual se retira de forma continua el residuo. El vapor procedente del plato superior entra por la parte superior de un condensador parcial provisto de un serpentín helicoidal de refrigeración y descarga en un pequeño depósito, desde el cual se devuelve el líquido como reflujo al plato superior, mientras que el vapor residual se condensa para obtener un producto con 80 moles % de benceno. La relación molar de reflujo a producto es 0,5.
4. La operación es la misma del apartado 3 con la excepción de que el líquido de reflujo se devuelve al plato inferior.
5. Destilación continua en una columna con un plato teórico. La alimentación está a su temperatura de ebullición y se introduce en el plato. El residuo se retira de forma continua del calderín. El vapor procedente del plato entra por la parte superior de un condensador parcial provisto de un serpentín helicoidal de refrigeración y descarga en un pequeño depósito, desde el cual se devuelve el líquido como reflujo al plato, mientras que el vapor residual se condensa para obtener un producto con 80 moles % de benceno. La relación molar de reflujo a producto es 0,5.

8.15 Una mezcla líquida saturada de benceno y tolueno, conteniendo 50 moles % de benceno, ha de someterse a destilación en un aparato formado por un calderín, un plato ideal y un condensador total. El calderín equivale a una etapa y la presión de operación es 101 kPa.

La destilación producirá un destilado con 75 moles % de benceno. Calcúlese, cuando sea posible, para cada uno de los siguientes procedimientos:

1. Moles de destilado por 100 moles de alimentación.

Supóngase una volatilidad relativa constante de 2,5.

Los procedimientos son:

(a) Sin reflujo y alimentación en el calderín.
(b) Alimentación en el calderín y relación de reflujo $L/D = 3$.
(c) Alimentación en el plato con una relación de reflujo de 3.
(d) Alimentación en el plato con una relación de reflujo de 3, pero utilizando en este caso un condensador parcial.
(e) Un precalentador vaporiza parcialmente la alimentación hasta 25 moles % de vapor, que se introduce seguidamente como alimentación en el plato. La relación de reflujo es 3.
(f) Resuélvase el apartado (b) utilizando reflujo mínimo.
(g) Resuélvase el apartado (b) utilizando reflujo total.

8.16 Una columna de fraccionamiento que opera a 101 kPa ha de separar 30 kg/h de una solución de benceno y tolueno con una fracción en peso de benceno de 0,6 para obtener un producto de cabeza con una fracción en peso 0,97 de benceno y unas colas con una fracción en peso 0,98 de tolueno. Se utilizará una relación de reflujo de 3,5. La alimentación, que es un líquido a su temperatura de ebullición, se introduce en el plato óptimo y el reflujo está a la temperatura de saturación.

(a) Determínense las cantidades de productos de cabeza y cola.
(b) Determínese el número de etapas necesarias.

Datos de equilibrio, en fracción molar de benceno, a 101 kPa

y	0.21	0137	**0.51**	**0.64**	0.72	0.79	0.86	0.91	0.96	**0.98**
x	**0.1**	0.2	0.3	0.4	**0.5**	0.6	0.7	**0.8**	0.9	0.95

8.17 Una mezcla de 54,5 moles % de benceno en clorobenceno a su punto de burbuja se introduce como alimentación continua al plato inferior de una columna que tiene dos platos teóricos. La columna está equipada con un ebullidor parcial y un condensador total. En el calderín se comunica suficiente calor para que V/L sea igual a 0,855 y la relación de reflujo L/V en la parte superior de la columna se mantiene constante e igual a 0,50. En estas condiciones, ¿qué calidad de los productos de cabeza y cola (x_D, x_W) cabe esperar?

Datos de equilibrio, a la presión de la columna, fracción molar de benceno

x	**0.100**	0.200	0.300	**0.400**	**0.500**	**0.600**	0.700	**0.800**
y	0.314	0.508	**0.640**	0.734	**0.806**	0.862	0.905	0.943

8.18 Una cierta operación de destilación continua que utiliza una relación de reflujo (L/D) de 3,5 da lugar a un destilado con 97% en peso de benceno (B) y unas colas con 98% en peso de tolueno (T).

A causa de un accidente se han estropeado los 10 platos de la sección inferior mientras que han quedado intactos los 14 platos de la sección superior.

Se ha sugerido que la columna puede todavía utilizarse con la alimentación (F) como vapor saturado en el punto de rocío, siendo $F = 13\,600$ kg/h, con un contenido de 40% en peso de ***B y 60%*** en peso de ***T.***

Supóngase que la eficacia de los platos sigue siendo del 50%.

(a) ¿Puede esta columna producir un destilado de 97% en peso de B?
(b) ¿Qué cantidad de destilado se puede obtener?
(c) ¿Cuál será la composición (en moles %) del residuo?
Para los datos de equilibrio líquido-vapor, véase el Problema 8.16.

8.19 Una columna de destilación que tiene ocho etapas teóricas (seis + ebullidor parcial + condensador parcial) ha de utilizarse para separar 100 moles/h de una alimentación de líquido saturado que contiene 50 moles % de A, para obtener un destilado con 90 moles % de A. La relación molar líquido a vapor en el plato superior es 0,75. La alimentación se introduce como líquido saturado en el plato 5.

(a) ¿Cuál es la composición de colas?
(b) ¿Cuál es la relación L/V en la sección de agotamiento?
(c) ¿Cuáles son los moles de colas por hora?

Sin que lo hubiesen advertido los operadores, los pernios que sujetan los platos 5, 6 y 7 se han oxidado de tal forma que los platos han caído al calderín. Si no se efectúan reajustes, ¿cuál será la nueva composición de las colas?

Se ha sugerido que, en vez de retornar reflujo al plato superior, se utilice como reflujo una cantidad equivalente de líquido procedente de otra columna. Si este líquido contiene 80 moles % de A, calcúlese la composición que tendrán ahora,
(a) El destilado
(b) Las colas

Datos de equilibrio, fracción molar de A

y	0.19	0.37	0.5	0.62	0.71	0.78	0.84	0.9	0.96
x	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9

8.20 Una unidad de destilación consta de un ebullidor parcial, una columna de siete platos teóricos y un condensador total. La alimentación consiste en una mezcla de 50 moles % de benceno en tolueno. Se desea producir un destilado de 96 moles % de benceno.

(a) Para una alimentación de líquido saturado que se introduce en el plato quinto, contando desde la parte superior, calcúlese:

1. La relación de reflujo mínima $(L_R/D)_{min}$
2. La composición de las colas, utilizando una relación de reflujo (L_R/D) doble del vapor mínimo.
3. Moles de producto por 100 moles de alimentación.

(b) Repítase el apartado (a) para una alimentación de vapor saturado, también introducida en el plato quinto contando desde la parte superior.

(c) Para una alimentación de vapor saturado introducida en el calderín y una relación de reflujo (L/V) de 0,9, calcúlese:

1. Composición de las colas.

2. Moles de producto por 100 moles de alimentación.

8.21 Una columna de fraccionamiento que contiene ocho platos teóricos, un ebullidor parcial equivalente a un plato teórico y un condensador total, se encuentra en operación separando una mezcla de benceno y tolueno, a 101 kPa, que contiene 36 moles % de benceno. En condiciones normales de operación el calderín genera 100 kmol de vapor por hora. Se ha recibido una petición de benceno muy puro y se ha propuesto operar esta misma columna como una columna de agotamiento, introduciendo la alimentación en el plato superior como liquido saturado, utilizando el mismo calderín con igual velocidad de vaporización, y sin retornar reflujo a la columna.

(a) ¿Cuál es el flujo mínimo de alimentación en las condiciones propuestas, así como la composición correspondiente del líquido en el calderín para la alimentación mínima?

(b) Para un flujo de alimentación 25% superior al valor mínimo, ¿cuál es la capacidad de producción de tolueno, y cuáles las composiciones del producto y del destilado? Para los datos de equilibrio, véase el Problema 8.16.

8.22 Una mezcla de metano1 y agua a 101 kPa, que contiene 50 moles % de metanol, se rectifica de forma continua en una columna de siete platos perforados, equipada con un condensador total y un ebullidor parcial calentado con vapor de agua.

Durante la operación normal se introducen 100 kmol/h de alimentación en el tercer plato contando desde la parte inferior. El producto de cabeza contiene 90 moles % de metanol y el producto de cola contiene 5% de metanol. A la columna retorna un mol de líquido como reflujo por cada mol de producto de cabeza.

Recientemente ha sido imposible mantener la pureza del producto aún aumentando la relación de reflujo. En un ensayo se han obtenido los siguientes datos,

Corriente	*kmol/h*	*Moles % de alcohol*
Alimentación	loo	51
Residuo	62	12
Producto	53	80
Reflujo	94	—

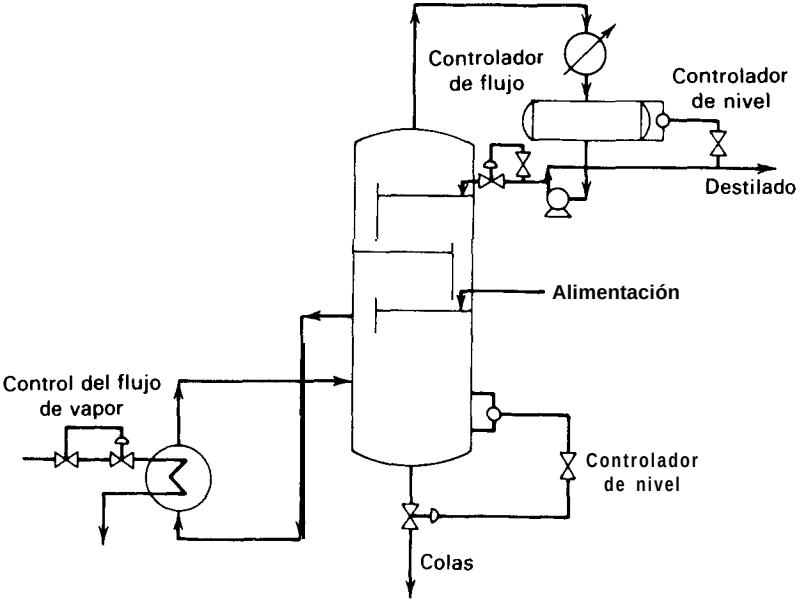
¿Cuál es la causa más probable de este mal funcionamiento? ¿Qué otros ensayos se podrían hacer para establecer definitivamente el motivo del fallo? ¿Podría obtenerse un producto del 90% aumentando todavía más la relación de reflujo y manteniendo constante el flujo de vapor?

Datos de equilibrio líquido vapor a 1 atm [*Chem. Eng. Progr., 48, 192 (1952)*], en fracción molar de metano

x	0.032 1	0.0523	0.0750	0.1540	0.2250	0.3490	0.8130	0.9180
y	0.1900	0.2940	0.3520	0.5160	0.5930	0.7030	0.9180	0.9630

8.23 Una columna de fraccionamiento equipada con un ebullidor parcial calentado con vapor de agua, tal como se representa más abajo, y con un condensador total, opera de forma continua para separar una mezcla de 50 moles % de ***A y 50*** moles % de ***B*** en un producto de cabeza **que** contiene 90 moles % de ***A y*** un producto de colas con 20 moles % de *A*. La columna tiene tres platos teóricos y el calderín es equivalente a un plato teórico. Cuando el sistema opera con $L/V = 0{,}75$ y la alimentación se introduce como líquido saturado en el plato inferior de la columna, se obtienen los productos deseados. El sistema está instrumentado en la forma que se indica a continuación. El vapor **de** calefacción del calderín está controlado mediante un controlador de flujo, de forma **que** permanece constante. El reflujo de la columna está también sometido a un controlador de flujo, de forma que la ***cantidad de reflujo*** es constante. La alimentación de la columna es de 100 moles/h, pero inadvertidamente ha descendido hasta 25 moles/h. ¿Cuál será la composición del reflujo y la del vapor que sale del calderín en estas nuevas condiciones? Supóngase que el vapor que sale del calderín no está sobrecalentado. La volatilidad relativa del sistema es 3,0.

8.24 Una mezcla **de** vapor saturado de anhídrido maleico y ácido benzoico, que contiene 10 moles % **de ácido,** es un subproducto de la fabricación de anhídrido ftálico. Esta mezcla ha de destilarse de forma continua a 13,3 kPa para obtener un producto de 99,5 moles Yo **de** ácido benzoico y unas colas de 0,5 moles % de ácido. Utilizando los datos que se indican a continuación, calcúlese el número de platos para un valor de L/D de 1,6 veces el mínimo.



Presión de vapor (torr)

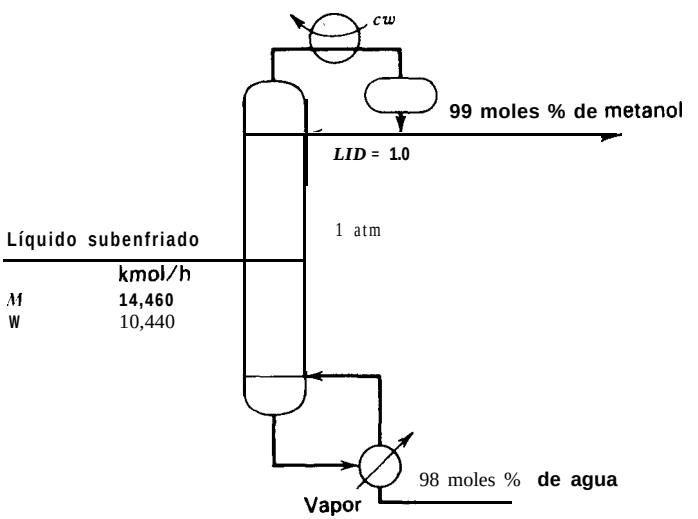
Temperaturas (°C)	10	50	100	200	400
Anhidrido maleico	80.0	122.5	144.0	167.8	181
Ácido benzoico	131.6	167.8	185.0	205.8	227

8.25 Una mezcla binaria en el punto de burbuja, que contiene 5 moles % de A en B, ha de destilarse para obtener un destilado de 35 moles % de A y unas colas de 0,2 moles % de A. Si la volatilidad relativa tiene un valor constante de 6, calcúlense los siguientes apartados, suponiendo que la columna estará equipada con un ebullidor parcial y un condensador parcial,

(a) El número minimo de etapas de equilibrio.
(b) La relación mínima V/B para la salida del ebullidor.
(c) El número de etapas de equilibrio para una relación de vaporización igual a 1,2 veces el valor mínimo.

8.26 Ha de separarse metano1 (M) de agua (W) por destilación, tal como se indica más abajo. La alimentación está subenfriada, de forma que $q = 1,12$. Determinese la localización de la etapa de alimentación y el número de etapas teóricas que se requieren. Los datos del equilibrio líquido-vapor se dan en el Problema 8.22.

8.27 Una mezcla de acetona e isopropanol que contiene 50 moles % de acetona ha de rectificarse en marcha continua para obtener un producto de cabeza con 80 moles % de acetona y un producto de cola con 25 moles % de acetona. Si como alimentación se



utiliza un líquido saturado, si la columna opera con una relación de reflujo de 0,5, y si la eficacia de Murphree basada en el vapor es del 50%, ¿cuántos platos se necesitarán? Supóngase que la columna tiene un ebullidor parcial y un condensador total, opera con reflujo saturado y la alimentación se introduce en la etapa óptima. Los datos de equilibrio líquido-vapor para este sistema son:

Datos de equilibrio, moles % de acetona

Líquido	0	2.6	5.4	11.7	20.7	29.7	34.1	44.0	52.0
Vapor	0	8.9	17.4	31.5	45.6	55.7	60.1	68.7	74.3
Líquido	63.9	74.6	80.3	86.5	90.2	92.5	95.7	100.0	
Vapor	81.5	87.0	89.4	92.3	94.2	95.5	97.4	100.0	

8.28 Una mezcla de 40 moles % de sulfuro de carbono (CS_2) en tetracloruro de carbono (CCl_4) ha de destilarse en marcha continua. La alimentación se vaporiza en un 50% ($q = 0{,}5$). El producto de cabeza, procedente de un condensador total, contiene 95 moles % de CS_2, mientras que el producto de colas, procedente de un ebullidor parcial, es un líquido con 5 moles % de CS_2.

La columna opera con una relación de reflujo L/D de 4 a 1. La eficacia de Murphree para el vapor es del 80%.

(a) Calcúlese el reflujo mínimo, la relación de vaporización mínima V/B del ebullidor, así como el número mínimo de etapas (incluido el calderín).

(b) ¿Cuántos platos se requieren para la columna real con una eficacia del 80%, calculados por el método de McCabe-Thiele?

Las coordenadas del diagrama x-y para la presión de la columna, en función de fracciones molares de CS_2, son:

x	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Y	0.135	0.245	0.42	0.545	0.64	0.725	0.79	0.85	0.905	0.955

8.29 Una unidad de destilación consta de un ebullidor parcial, una columna de platos de barboteo y un condensador total. La eficacia global de los platos es del 65%. La alimentación es una mezcla líquida, a su punto de burbuja, que contiene 50 moles % de benceno y tolueno. El líquido se introduce como alimentación de la columna en el plato óptimo. La columna ha de producir un destilado con 95 moles % de benceno y unas colas con 95 moles % de tolueno. Para una presión de operación de 1 atm, calcúlese:

(a) La relación de reflujo mínima $(L/D)_{min}$.

(b) Número mínimo de platos reales para efectuar la separación deseada.

(c) El número de platos reales necesarios, utilizando una relación de reflujo L/D un 50% superior al valor mínimo.

(d) Los kilogramos por hora de producto y residuo, si la alimentación es 907,3 kg/h.

(e) El vapor de agua saturado a 273,7 kPa que se necesita por hora para la calefacción del calderín, utilizando los datos de entalpía que se presentan más abajo, así como las suposiciones que se necesiten.

(f) Un balance riguroso de entalpía al calderín, utilizando los datos de entalpía que se indican y suponiendo soluciones ideales.

H_L y H_V en Btu/lbmol a la temperatura del calderín

	H_L	H_V
benceno	4,900	18,130
tolueno	8,080	21,830

Para los datos del equilibrio líquido-vapor véase el Problema 8.16.

8.30 Una unidad de destilación, que consta de una columna de platos perforados, un ebullidor parcial y un condensador total, ha de diseñarse para separar etanol y agua a la presión atmosférica. La alimentación, que se introduce en la columna como líquido a su temperatura de ebullición, contiene 20 moles % de alcohol. El destilado ha de contener 85% de alcohol y la recuperación de alcohol será del 97%.

(a) ¿Cuál es la concentración molar de las colas?

(b) Calcúlese el valor mínimo de:

1. La relación de reflujo L/V
2. La relación L/D
3. La relación de vaporización V/B en el calderín

(c) ¿Cuál es el número mínimo de etapas teóricas y el correspondiente de platos reales si la eficacia global de los platos es del 55%?

x	y	T, °C
0.0190	0.1700	95.50
0.0721	0.3891	89.00
0.0966	0.4375	86.70
0.1238	0.4704	85.30
0.1661	0.5089	84.10
0.2337	0.5445	82.70
0.2608	0.5580	82.30
0.3273	0.5826	81.50
0.3965	0.6122	80.70
0.5079	0.6564	79.80
0.5198	0.6599	79.70
0.5732	0.6841	79.30
0.6763	0.7385	78.74
0.7472	0.7815	78.41
0.8943	0.8943	78.15

(d) Si se utiliza una relación de reflujo L/V de 0,80, ¿cuántos platos reales se necesitarán?

El equilibrio líquido-vapor para el sistema etanol-agua a 1 atm, en fracciones molares de etanol [*Ind. Eng. Chem., 24,882* (1932)] es el que se muestra en la tabla anterior.

8.31 Un disolvente *A* ha de recuperarse por destilación a partir de su disolución acuosa. Es necesario obtener un producto de cabeza con 95 moles % de *A* y recuperar el 95% de *A* contenido en la alimentación. La alimentación está disponible en la planta en dos corrientes diferentes, una con 40 moles % de *A* y otra con 60 moles % de *A*. Cada corriente lleva 50 moles/h de *A*, y ambas se introducirán en la columna como líquido saturado. Puesto que el componente **menos volátil es el agua,** se ha propuesto suministrar el calor necesario mediante introducción de vapor de agua directo. Para el diseño preliminar se ha sugerido operar con una relación de reflujo L/D 1,33 *veces el* valor mínimo. Se utilizará un condensador total. Se ha estimado que para este sistema la eficacia global de los platos será del 70%. ¿Cuántos platos se necesitarán y cuál será la composición de las colas? Puede suponerse que la volatilidad relativa es constante e igual a 3,0. Determínense analíticamente los puntos necesarios para localizar las líneas de operación. Cada alimentación entraría en la columna en su localización óptima.

8.32 Una corriente de líquido saturado que contiene 40 moles % de n-hexano (*H*) y 60 moles % de n-octano, se introduce como alimentación en **un** plato de la columna. En la parte superior de la columna se mantiene **una** relación de reflujo L/D igual a 0,5. El producto de cabeza tendrá una fracción molar 0,95 de *H* y dicha fracción molar en las colas será 0,05. Un serpentín de refrigeración sumergido en el líquido del segundo plato, contando desde la cabeza, retira la suficiente cantidad **de** calor para condensar el 50% del vapor **que** asciende del tercer plato **desde** la cabeza.

(a) Dedúzcanse las ecuaciones necesarias para localizar las líneas de operación.
(b) Localícense las líneas de operación y determínese el número de platos teóricos necesarios si se utiliza la localización óptima del plato de alimentación.

8.33 Un centenar de kmol/h de una mezcla de líquido saturado con 12 moles % de etanol en agua se destila de forma continua por contacto directo con vapor de agua a 1 atm, que se introduce en el plato **de** colas. El destilado contendrá 85 moles % de alcohol, representando una recuperación del 90% del alcohol contenido en la alimentación. El reflujo será líquido saturado con $L/D = 3$, y la alimentación se introducirá en la etapa óptima. Los datos de equilibrio líquido-vapor pueden encontrarse en el Problema 8.30. Calcúlese:

(a) El vapor de agua necesario (kmol/h)
(b) El número de etapas teóricas
(c) La etapa óptima de alimentación
(d) La relación de reflujo mínima, $(L/D)_{min}$

8.34 Una mezcla de agua e isopropanol en su punto de burbuja, que contiene 10 moles % de isopropanol, ha de rectificarse en marcha continua a la presión atmosférica para producir un destilado con 67,5 moles % de isopropanol. Ha de recuperarse el 98% del isopropanol contenido en la alimentación. Si se utiliza una relación de reflujo L/D de 1,5 veces el valor mínimo, ¿cuántas etapas teóricas se necesitarán?

(a) Si se utiliza un ebullidor parcial.
(b) Si en vez de utilizar un calderín se introduce vapor de agua saturado a 101 kPa por debajo del plato inferior de la columna. ¿Cuántas etapas teóricas se requieren a reflujo total?

Datos de equilibrio liquido-vapor, fracción molar de isopropanol, a 101 kPa

°C	93.00	84.02	82.12	81.25	80.62	80.16	80.28	81.51
y	0.2195	0.4620	0.5242	0.5516	0.5926	0.6821	0.7421	0.9160
x	0.0118	0.0841	0.1978	0.34%	0.4525	0.6794	0.7693	0.9442

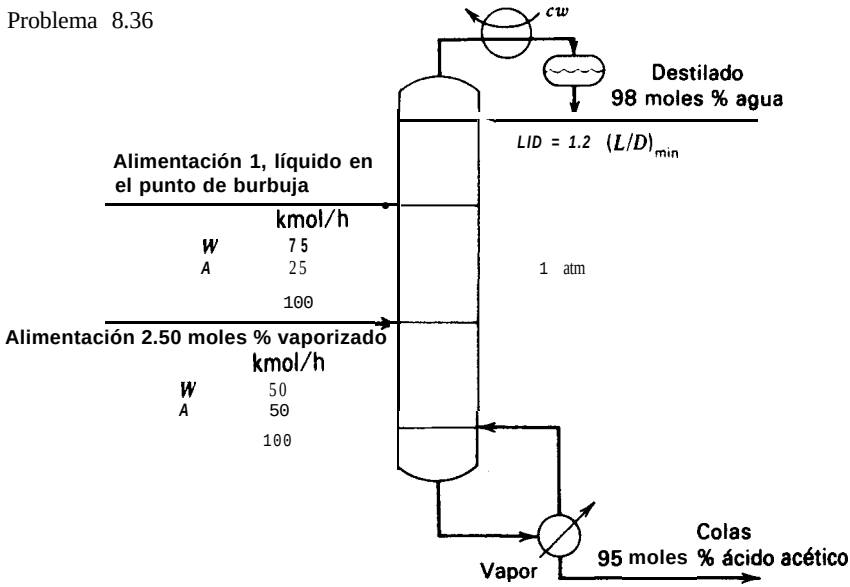
Notas: Composición del azeótropo: $x = y = 0{,}6854$. Temperatura de ebullición del azeótropo: 80,22 °C.

8.35 Una disolución acuosa que contiene 10 moles % de isopropanol se introduce, a su punto de burbuja, por la parte superior de una columna continua de agotamiento que opera a la presión atmosférica, para producir un vapor con un contenido de 40 moles % de isopropanol. Se están considerando dos procedimientos, ambos con el mismo consumo de calor; es decir, V/F (moles de vapor generado/mol de alimentación) = 0,246 en cada caso.

El esquema (1) utiliza un ebullidor parcial en el fondo de una columna de agotamiento de platos, generando vapor mediante condensación de vapor de agua en el interior de un serpentín. En el esquema (2) se suprime el ebullidor y se inyecta vapor de agua directamente por debajo del plato inferior. Determinese el número de etapas que se requieren en cada caso.

Los datos de equilibrio para el sistema isopropanol-agua se dan en el Problema 8.34. Se pueden hacer las **habituales suposiciones simplificantes.**

Problema 8.36



8.36 Determínese la localización de la etapa óptima para cada alimentación y el número de etapas teóricas que se requieren para la separación por destilación que se indica en la figura, utilizando los siguientes datos de equilibrio en fracciones molares,

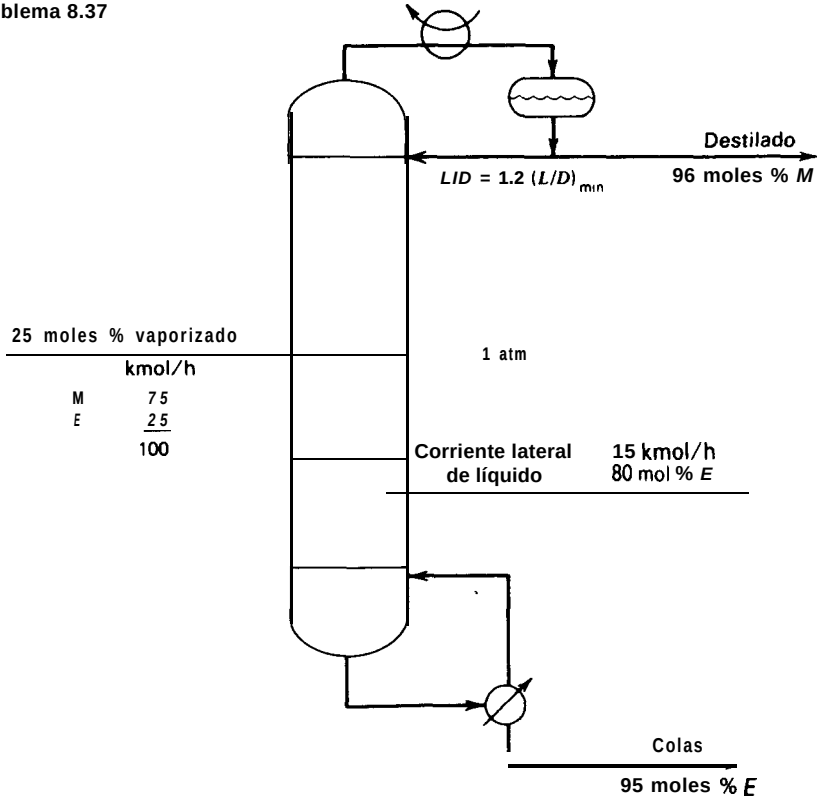
Agua (W) / Ácido acético (A) a 1 atm

x_W	*0.0055*	0.0530	0.1250	0.2060	0.2970	0.5100	0.6490	0.8030	0.9594
y_W	0.320	0.1330	0.2400	0.3380	0.4370	0.6300	0.7510	0.8660	0.9725

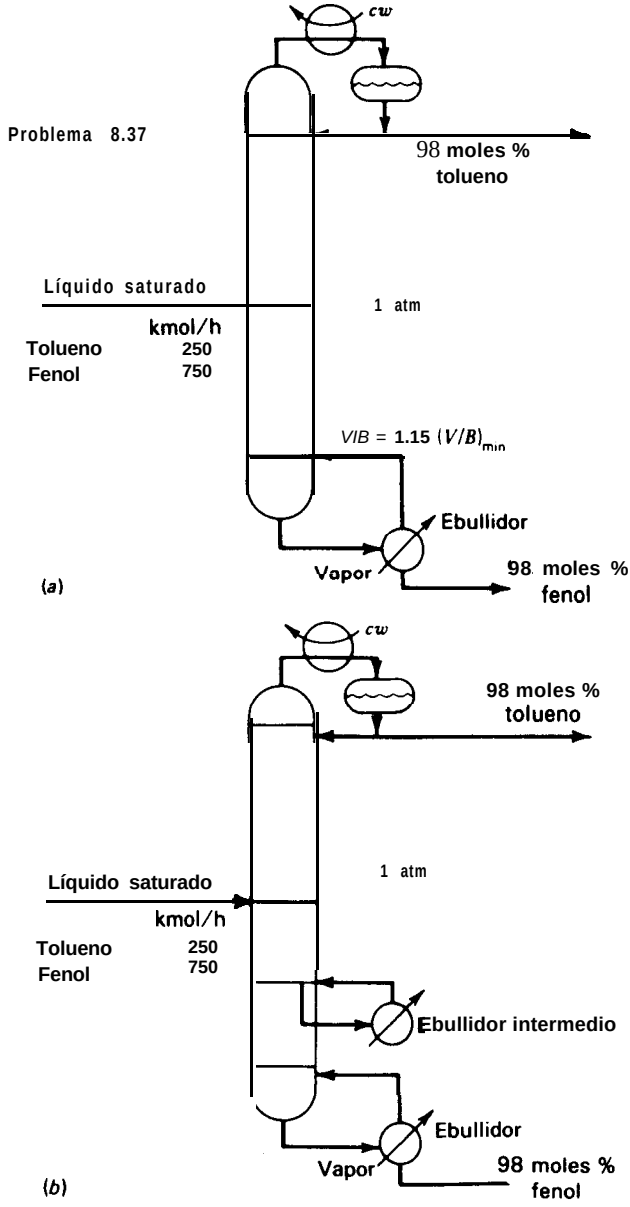
8.37 Determínese el número de etapas teóricas que se requieren y las localizaciones óptimas de las etapas para la alimentación y la corriente líquida lateral del proceso de destilación que se indica más abajo, suponiendo que el metano1 (M) y el etanol (E) forman una disolución ideal. Utilícese la ecuación de Antoine para las presiones de vapor.

8.38 Una mezcla de n-heptano y tolueno (T) se separa por destilación extractiva con fenol (P). La destilación se utiliza entonces para recuperar el fenol para su recirculación, tal como se muestra en el esquema (a), donde no se tiene en cuenta la pequeña cantidad de n-heptano existente en la alimentación. Para las condiciones que se indican en el esquema (a), determínese el número de etapas teóricas necesarias.

Problema 8.37



Obsérvese que en el calderín es preciso comunicar calor a temperatura elevada debido a la alta temperatura de ebullición del fenol. Por consiguiente, considérese el esquema alternativo (b) en el que se utiliza un ebullidor intermedio localizado entre el plato inferior y el plato de alimentación con el fin de proporcionar el 50% de la



vaporización utilizada en el esquema (a). El resto de la vaporización es proporcionada por el calderín. Determínese el número de etapas teóricas necesarias para el caso de operación con ebullidor intermedio, así como la temperatura de la etapa del ebullidor intermedio. Los datos del equilibrio líquido-vapor a 1 atm [*Trans. AIChE*, **41**, 555 (1945)] son:

x_1	y_1	T, °C
0.0435	0.3410	172.70
0.0872	0.5120	159.40
0.1186	0.6210	153.80
0.1248	0.6250	149.40
0.2190	0.7850	142.20
0.2750	0.8070	133.80
0.4080	0.8725	128.30
0.4800	0.8901	126.70
0.5898	0.9159	122.20
0.6348	0.9280	120.20
0.6512	0.9360	120.00
0.7400	0.9463	119.70
0.7730	0.9536	119.40
0.8017	0.9545	115.60
0.8840	0.9750	112.70
0.9108	0.9796	112.20
0.9394	0.9861	113.30
0.9770	0.9948	111.10
0.9910	0.9980	111.10
0.9939	0.9986	110.50
0.9973	0.9993	110.50

8.39 Una columna de destilación para la separación de n-butano y n-pentano se ha puesto recientemente en funcionamiento en una refinería de petróleo. Aparentemente se ha cometido un error en el diseño, puesto que la columna no realiza la separación deseada, tal como se muestra en la siguiente tabla [*Chem. Eng. Prog.*, **61** (8), **79** (1965)],

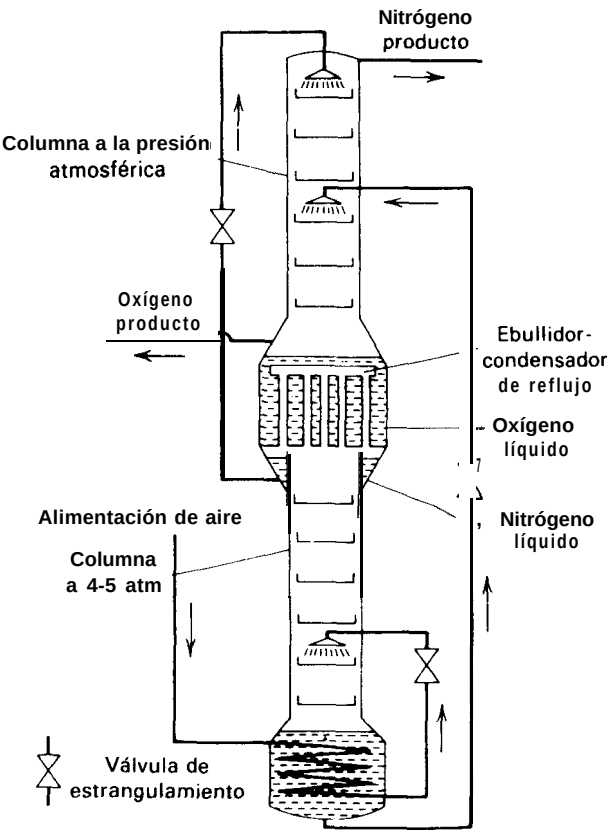
	Especificación de diseño	*Operación real*
Moles % de nC$_5$ en el destilado	0.26	13.49
Moles % de nC$_4$ en las colas	0.16	4.28

Con el fin de corregir la situación, se ha propuesto incorporar un condensador intermedio en la sección de rectificación para generar más reflujo y un ebullidor intermedio en la sección de agotamiento para producir una vaporización adicional. Demuéstrese, utilizando un diagrama de McCabe-Thiele, que el cambio propuesto puede mejorar la operación.

8.40 En la producción de clorobenceno por cloración de benceno, los dos isómeros para-diclorobenceno (P) y ortodiclorobenceno (O), de temperatura de ebullición próximas.

se separan por destilación. La alimentación de la columna consiste en 62 moles % del isómero para y 38% del isómero orto. Supóngase que las presiones en la parte inferior y superior de la columna son 20 psia (137,9 kPa) y 15 psia (103,43 kPa), respectivamente. El destilado es un líquido que contiene 98 moles % del isómero para, mientras que las colas contienen 96% del isómero orto. Para la presión de la columna, la alimentación está ligeramente vaporizada con $q = 0{,}9$. Calcúlese el número de etapas teóricas que se requieren para una relación de reflujo que es 1,15 veces el valor mínimo. Para los cálculos, tómese una volatilidad relativa constante obtenida como media aritmética entre la cima y el fondo de la columna, utilizando la ecuaciones de presión de vapor de Antoine y suponiendo que se cumplen las leyes de Raoult y de Dalton. La construcción de McCabe-Thiele se realizará en coordenadas especiales log-log, tal como han descrito P. J. Horvarth y R. F. Schubert [*Chem. Eng.*, **65** (3), **129** (Feb. 10, 1958)].

8.41 Mediante destilación de aire se pueden obtener oxígeno y nitrógeno relativamente puros, utilizando la doble columna de Linde que, tal como se muestra en la figura, cons-



ta de una columna que opera a presión elevada sobre la cual va instalada una columna que opera a presión atmosférica. El calderín de la columna superior es al mismo tiempo el condensador de reflujo para ambas columnas. El aire gaseoso, más una cantidad suficiente de aire líquido para tener en cuenta las entradas de calor en la columna (más líquido, por supuesto, si como producto se retira oxígeno líquido) entra en el condensador de la base de la columna y condensa, comunicando calor al líquido en ebullición y generando de esta forma el flujo de vapor para esta columna. El aire líquido entra en un punto intermedio de esta columna, tal como se indica en la figura. El vapor procedente de esta columna se condensa parcialmente para formar el reflujo, y el vapor no condensado pasa a una bancada exterior de tubos donde condensa totalmente, mientras que el nitrógeno líquido se recoge en el espacio anular, tal como se indica. Operando esta columna entre 4 y 5 atm, el oxígeno que se encuentra hirviendo a 1 atm está suficientemente frío para condensar nitrógeno puro. El líquido que se recoge en el fondo de la columna inferior contiene del orden del 45% de O_2 y constituye la alimentación de la columna superior. Una doble columna de este tipo puede producir un oxígeno muy puro, con una elevada recuperación de oxígeno, y un nitrógeno relativamente puro.

En un único diagrama de McCabe-Thiele -utilizando líneas de equilibrio, líneas de operación, líneas *q,* línea diagonal, trazado de etapas, así como formas ilustrativas- muéstrese *cualitativamente* como podrían calcularse las etapas necesarias en la doble columna.

9
DESTILACIÓN DISCONTINUA

Todo el vapor que asciende desde el líquido ha de condensarse en un condensador de Liebig especial y recogerse como destilado. Si se cumple esta condición, habida cuenta de la rápida agitación que genera el vapor ascendente, se puede admitir que el destilado representa realmente al vapor que está en equilibrio con el líquido en cada momento considerado. Por supuesto que las composiciones del líquido y el vapor cambian continuamente a medida que avanza la destilación.

Lord Rayleigh, 1902

En las operaciones discontinuas se carga una cantidad inicial de material en el equipo y durante la operación se retiran de forma continua una o más fases. Un ejemplo familiar es la destilación ordinaria de laboratorio, en la que se carga líquido en un calderín y se calienta hasta ebullición. El vapor que se forma se retira y condensa de forma continua.

En las separaciones discontinuas no se alcanza el estado estacionario y la composición de la carga inicial varía con el tiempo. Esto da lugar a un aumento de la temperatura del sistema y a una disminución de la cantidad relativa de los componentes de menor temperatura de ebullición en la carga al avanzar la destilación.

La operación discontinua presenta ventajas si:

1. La capacidad de operación que se requiere es demasiado pequeña para permitir la realización de la operación continua con una velocidad aceptable. Bombas, ebullidores, tuberías, instrumentación y otro equipo auxiliar tienen generalmente una capacidad mínima de operación industrial.
2. En cuanto a los requerimientos de operación, fluctúan ampliamente con las características del material de alimentación así como con la velocidad de procesado. El equipo discontinuo tiene en general una flexibilidad de operación superior al continuo. Esta es la razón por la que predomina el equipo discontinuo en la recuperación de diferentes disolventes o en las aplicaciones de planta piloto.

9.1 Destilación diferencial

El caso más sencillo de destilación por cargas corresponde al empleo del aparato que se muestra en la Fig. 9.1. No hay reflujo; en un determinado momento, el vapor que sale de la caldera de destilación con una composición y_D se admite que está en equilibrio con el líquido de la caldera, e $y_D = x_D$. Por tanto, solamente hay una etapa. Se utiliza la siguiente nomenclatura suponiendo que todas las composiciones se refieren a una especie particular de la mezcla multicomponente.

D = flujo de destilado, mol/h

$y = y_D = x_D$ = composición del destilado, fracción molar

W = cantidad de líquido en la caldera de destilación

$x = x_W$ = composición del liquido en la caldera de destilación

Por otra parte, el subíndice 0 se refiere a la condición inicial. Para el componente más volátil

$$\text{Velocidad de salida} = Dy_D$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{Velocidad de agotamiento}\\ \text{en la caldera}\end{array}\right\} = -\frac{d}{dt}(Wx_W) = -W\frac{dx_W}{dt} - x_W\frac{dW}{dt}$$

Por tanto, aplicando un balance de materia en un instante cualquiera

$$W\frac{dx_W}{dt} + x_W\frac{dW}{dt} = -Dy_D \qquad (9\text{-}1)$$

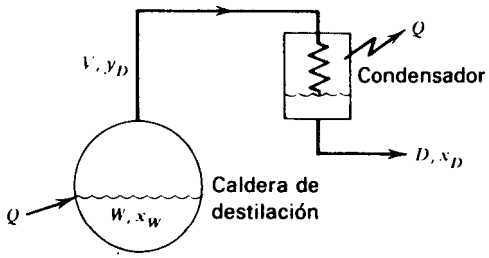


Figura 9.1 Destilación diferencial.

Por tanto

$$W dx, + x_W dW = y_D(-D dt) = y_D dW$$

puesto que a partir de un balance total $-D dt = dW$. Integrando desde la condición de la carga inicial

$$\int_{x_{W_o}}^{x_W} \frac{dx_W}{y_D - x_W} = \int_{W_o}^{W} \frac{dW}{W} \tag{9-2}$$

Esta es la bien conocida ecuación de Rayleigh,' tal como fue aplicada inicialmente para la separación de mezclas con amplio intervalo de temperaturas de ebullición como $HCl—H_2O$, $H_2SO_4—H_2O$, y $NH_3—H_2O$. Sin reflujo, y_D y x_W están en equilibrio y (9-2) se puede escribir así

$$\int_{x_o}^{x} \frac{dx}{y - x} = \int_{W_o}^{W} \frac{dW}{W} \tag{9-3}$$

La ecuación (9-3) se integra fácilmente para el caso de presión constante, pequeñas variaciones de temperatura en la caldera de destilación (mezclas con temperaturas de ebullición próximas), y valores K que son independientes de la composición. Así, $y = Kx$, donde K es aproximadamente constante, y (9-3) se transforma en

$$\ln\left(\frac{W}{W_o}\right) = \frac{1}{K - 1} \ln\left(\frac{x}{x_o}\right) \tag{9-4}$$

Para una mezcla binaria, si se puede admitir que la volatilidad relativa α permanece constante, substituyendo (3-9) en (9-3) e integrando se llega a

$$\ln\left(\frac{W_o}{W}\right) = \frac{1}{\alpha - 1}\left[\ln\left(\frac{x_o}{x}\right) + \alpha \ln\left(\frac{1 - x}{1 - x_o}\right)\right] \tag{9-5}$$

Si la relación de equilibrio $y = f(x)$ está en forma gráfica o tabulada, para la que no se dispone de una ecuación analítica, la integración de (9-3) se puede realizar gráficamente.

Ejemplo 9.1 Un destilador discontinuo se carga con 100 kmol de un líquido que contiene una mezcla binaria de 50 moles % de benceno en tolueno. Constrúyanse representaciones gráficas, en función del tiempo, de (a) la temperatura de la caldera, (b) la composición instantánea del vapor, (c) la composición del líquido de la caldera del destilador, y (d) la composición media total del destilado. Supóngase una velocidad dc vaporización constante de 10 kmol/h y una volatilidad relativa constante dc 2.41 para una presión de 101,3 kPa (1 atm).

Solución. Inicialmente, $W_o = 100$, $x_o = 0.5$. Obteniendo W a partir de (9-5) para valores de x desde 0,5, a incrementos dc 0,05, y determinando los correspondientes valores del tiempo a partir de $t = (W_o - W)/10$, se genera la siguiente tabla

t, h	2.12	3.75	*5.04*	6.08	*6.94*	7.66	8.28	8.83	*9.35*
W, kmol	78.85	62.51	49.59	39.16	30.59	*33.38*	*17.19*	*11.69*	6.52
x	0.45	*0.40*	*0.35*	*0.30*	0.25	0.20	0.15	0.10	0.05

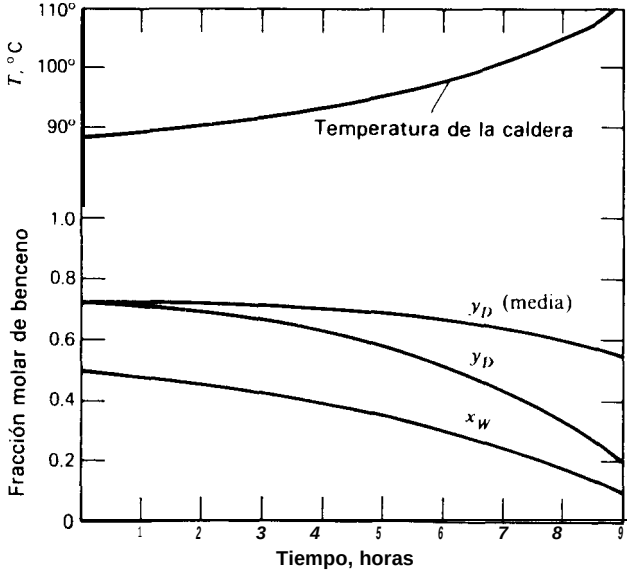


Figura 9.2 Condiciones de destilación.

La composición instantánea del vapor se obtiene a partir de (3-9), $y = 2{,}41x/(1 + 1{,}41x)$, la relación de equilibrio para α constante. El valor medio de y_D se relaciona con x y W combinando los balances de componente y de materia total para dar

$$(y_D)_{\text{media}} = \frac{W_o x_o - Wx}{W_o - W} \tag{9-6}$$

Para obtener la temperatura del destilador es necesario disponer de datos experimentales T-x-y para el sistema benceno-tolueno a 101,3 kPa como los que se muestran en la Fig. *3.4.* En la Fig. 9.2 se representan las composiciones y la temperatura en función del tiempo.

Si la relación de equilibrio entre los componentes está en forma gráfica, la Ec. (9-3) se puede integrar gráficamente.

□

9.2 Rectificación con reflujo constante

Una columna por cargas que está provista de platos por encima de la caldera de destilación, funciona como un rectificador que puede dar una separación más nítida que la destilación diferencial. Si la relación de reflujo está fijada, las composiciones del destilado y de las colas de la caldera variarán con el tiempo. Se aplica la Ec. (9-2) con $y_D = x_D$. Su utilización se facilita con el diagrama de McCabe-Thiele, tal como ha sido descrito por Smoker y Rose.[2]

Inicialmente la composición del líquido en el ebullidor de la columna de la Fig. 9.3 es la composición de la carga, x_o. Si hay dos etapas teóricas y no existe una apreciable retención de líquido excepto en la caldera del destilador, la composición inicial del destilado x_{D_o} en el instante 0 se puede obtener construyendo una línea de operación de pendiente L/V, de tal forma que estén exactamente comprendidas dos etapas desde x_o para la línea $y = x$ como en la Fig. 9.3. En un instante cualquiera, tal como el Tiempo 1, para la composición de la caldera x_W la composición del destilado es x_D. Se establece así, por tanteo, una serie de puntos en función del tiempo, manteniendo L/V y las etapas constantes.

La Ec. (9-2) no se puede integrar de forma directa si la columna tiene más de una etapa, debido a que la relación entre y_D y x_W depende de la relación líquido a vapor y del número de etapas, así como también de la relación de equilibrio entre las fases. Por tanto, tal como se ilustra en el ejemplo siguiente, la Ec. (9-2) se integra gráficamente con pares de valores para x_D y x_W obtenidos del diagrama de McCabe-Thiele.

El tiempo t que se requiere para la rectificación por cargas con relación de reflujo constante y retención despreciable en la columna, se puede calcular por medio de un balance de materia total basado en una velocidad de vaporización constante V, tal como ha descrito Block.[3]

$$t = \frac{W_o - W}{V\left(1 - \frac{L}{V}\right)} \tag{9-7}$$

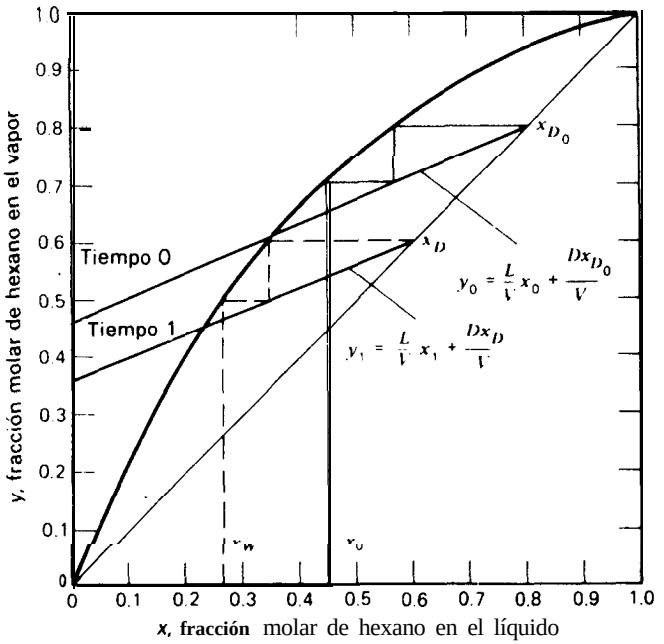


Figura 9.3 Destilación por cargas con L/V fijado y dos etapas.

Ejemplo 9.2 Una columna por cargas que consta de tres etapas (la primera etapa es la caldera de destilación) se carga con 100 kmol de una mezcla de 20 moles % de n-hexano en n-octano. Para una relación de reflujo L/V de 0,5, ¿cuánto material ha de destilarse si se desea un producto con una composición media de 70 moles % de C_6? En la Fig. 9.4 se representa la curva del equilibrio entre fases para la presión de la columna. Si la velocidad de vaporización es de 10 kmol/h, calcúlese el tiempo de destilación.

Solución. Siguiendo el procedimiento de tanteo descrito anteriormente, se trazan una serie de líneas de operación y, por tanteo, se obtienen valores de x_W, tal como se indica en la Fig. 9.4 para x_D y $x_W = 0{,}09$. De esta forma se puede construir la tabla 9.1. La integración gráfica se muestra en la Fig. 9.5. Suponiendo un valor final, por ejemplo de $x_W = 0{,}1$,

$$\ln \frac{100}{W} = \int_{0.1}^{0.2} \frac{dx_W}{y_D - x_W} = 0.162$$

Por tanto, $W = 85$ y $D = 15$. A partir de (8-6)

$$(x_D)_{\text{medio}} = \frac{100(0.20) - 85(0.1)}{(100 - 85)} = 0.77$$

El valor de $(x_D)_{\text{medio}}$ es superior a 0,70 y, por tanto, hay que elegir otro x_W final. La solución correcta que se obtiene por tanteo es $x_W = 0{,}06$, $D = 22$ y $W = 78$, que corresponden a un valor de 0,25 para la integral.

A partir de (9-7), el tiempo de destilación es

$$t = \frac{100 - 78}{10(1 - 0.5)} = 4.4 \text{ h}$$

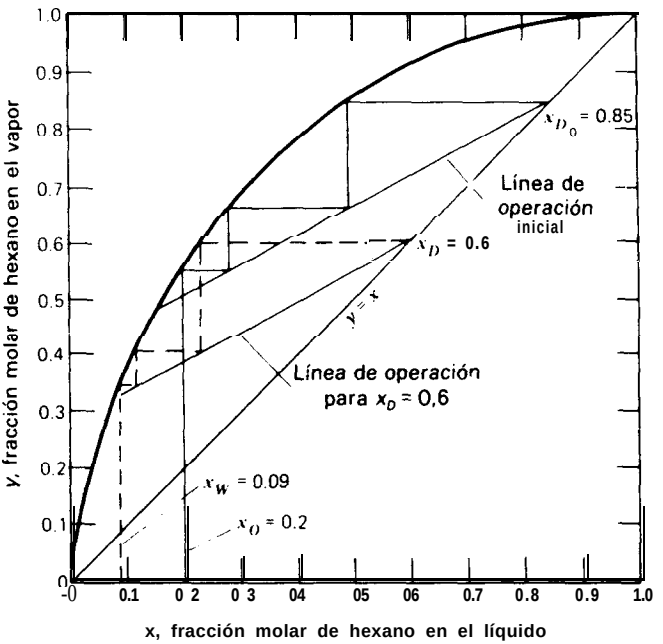


Figura 9.4 Solución del Ejemplo 9.2.

Tabla 9.1 Integración gráfica del Ejemplo 9.2

y_D	x_W	$\frac{1}{y_D - x_W}$
0.85	0.2	1.54
0.60	0.09	1.96
0.5	0.07	2.33
0.35	0.05	3.33
0.3	0.035	3.77

La Fig. 9.4 muestra que si se utiliza la destilación diferencial, es imposible obtener un destilado con 70 moles % de hexano.

❑

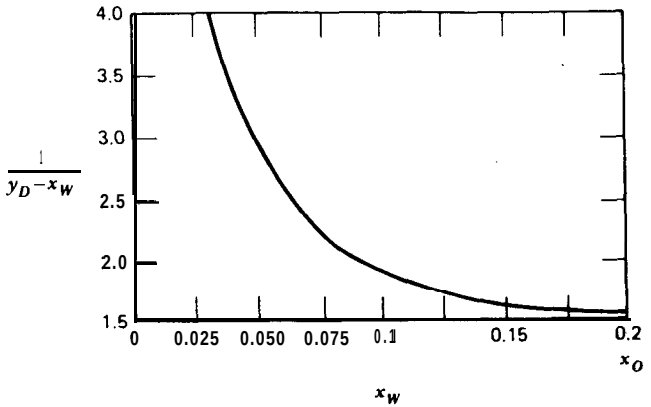


Figura 9.5 Integración gráfica del Ejemplo 9.2.

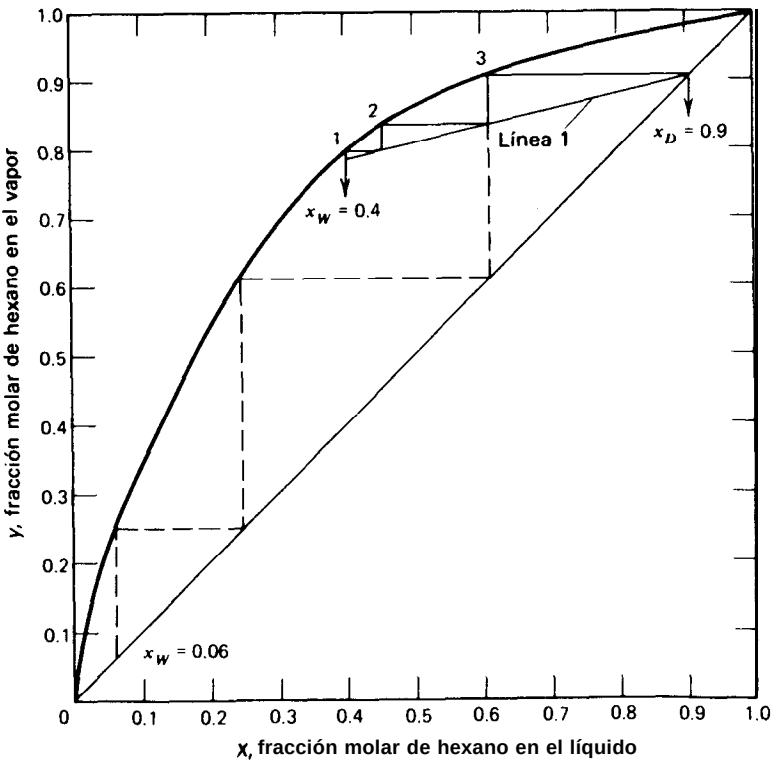


Figura 9.6 Solución del Ejemplo 9.3.

Si se desea un destilado de composición constante, se puede obtener aumentando la relación de reflujo a medida que el sistema se va agotando en el componente más volátil. Los cálculos se realizan nuevamente con el diagrama de McCabe-Thiele en la forma descrita por Bogart[4] y tal como se ilustra en el siguiente ejemplo. Ellerbe' describe otros métodos de operación de columnas por cargas.

Ejemplo 9.3 Un sistema de destilación discontinuo que consta de tres etapas se carga inicialmente con 100 kmol de un líquido formado por una mezcla de 50 moles % de n-hexano en n-octano. La velocidad de vaporización es de 20 kmol/h. Se ha de mantener un líquido destilado de 0,9 de fracción molar de hexano ajustando de forma continua la relación de reflujo. ¿Cuál será la relación de reflujo una hora después de la puesta en marcha? ¿Cuándo debe teóricamente pararse la destilación? Supóngase que la retención de líquido en los platos es despreciable.

Solución. Después de una hora la composición del residuo de la caldera es

$$x_W = [50 \quad 20(0.9)]/80 = 0.4$$

Puesto que $y_D = 0{,}9$, la línea de operación se localiza dc tal forma que existan tres etapas entre x_W y x_D. La pendiente de la línea | de la Fig. 9.6 es $L/V = 0.22$.

Para la relación de reflujo más elevada posible, $L/V = 1$, $x_W = 0{,}66$, de acuerdo con la línea de trazos de la Fig. 9.6. El tiempo correspondiente es

$$0.06 = \frac{50 \quad 20t(0.9)}{100 - 20t}$$

de donde, $t = 2{,}58$ h.

c l

En este capítulo se ha presentado una breve introducción a la destilación discontinua. Un tratamiento más completo, incluyendo destilación continua en estado no estacionario, puede verse en la obra de Holland.[6]

Referencias bibliográficas

1. Rayleigh, J. W. S.. *Phil. Mag. and J. Sci.*, Series 6. 4 (23), 521–537 (1902).
2. Smoker. E. H.. and A. Rose. *Trans. AIChE*, *36*. 285–293 (1940).
3. Block. B.. *Chem. Eng.*, 68 (3). 87–98 (1961).
4. Bogart, M. J. P.. *Trans. AIChE*, *33*. 139–152 (1937).
5. Ellerbe. R. W.. *Chem. Eng.*, 80. 110–116 (1973).
6. Holland, C. D.. *Unsteady State Processes with Applications in Multicomponent Distillation*. Prentice–Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J.. 1966.

Problemas

9.1 (a) En un tanque de tolueno puro se vierte accidentalmente un frasco de n-heptano puro. Uno de los laborantes, que apenas tiene formación básica de química, sugiere que, puesto que el n-heptano hierve a temperatura más baja que el tolueno, se puede utilizar el siguiente procedimiento de purificación:

> Cargar la mezcla (con 2 moles % de n-heptano) en una sencilla caldera de destilación. Someter la mezcla a ebullición a 1 atm y condensar los vapores hasta eliminar todo el heptano, quedando el tolueno puro como residuo de la caldera de destilación.

Usted, que es ingeniero químico, indica inmediatamente que el anterior método de purificación es totalmente inadecuado. Justifique este hecho mediante una curva que muestre la composición del material que queda en la caldera después de haber destilado diferentes cantidades de líquido. ¿Cuál es la composición del residuo cuando ha destilado el 50% en peso de la carga original? ¿Cuál es la composición del destilado acumulado?

(b) Cuando ha destilado la mitad del heptano, ¿cuál es la composición del residuo y del destilado acumulado? ¿Qué porcentaje en peso del material original ha destilado? Los datos del equilibrio liquido-vapor a 1 atm [*Ind. Eng. Chem., 42, 2912* (1949)] son:

Fracción molar de n-heptano

Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor
0.025	0.048	0.286	0.3%	0.568	0.637
0.062	0.107	0.354	0.454	0.580	0.647
0.129	0.205	0.412	0.504	0.692	0.742
0.185	0.275	0.448	0.541	0.843	0.864
0.235	0.333	0.455	0.540	0.950	0.948
0.250	0.349	0.497	0.577	0.975	0.976

9.2 Una mezcla de 40 moles % de isopropanol en agua ha de destilarse a 1 atm mediante una destilación simple discontinua hasta que el 70% de la carga (sobre una base molar) se ha vaporizado (los datos de equilibrio se dan en el Problema 8.36). ¿Cuáles serán las composiciones del residuo líquido que queda en la caldera del destilador y el destilado recogido?

9.3 Una alimentación de 30 moles % de benceno en tolueno se destila en una operación por cargas, con el fin de obtener un producto con una composición media de 45 moles % de benceno. Calcúlese la cantidad de residuo suponiendo $\alpha = 2{,}5$ y $W_c = 100$.

9.4 Una carga de 250 lb de 70 moles % de benceno y 30 moles % de tolueno se somete a destilación discontinua diferencia1 a la presión atmosférica. Determínense las composiciones del destilado y del residuo cuando ha destilado una tercera parte de la masa original. Supóngase que la mezcla forma una disolución idea1 y que son aplicables las leyes de Raoult y de Dalton con la ecuación de Antoine.

9.5 Una mezcla que contiene 60 moles % de benceno y 40 moles % de tolueno se somete a destilación diferencial por cargas bajo tres condiciones diferentes, a la presión de 1 atm:

(a) Hasta que el destilado contiene 70 moles % de benceno.
(b) Hasta que se evaporan 40 moles % de la alimentación.
(c) Hasta que pasan a la fase dc vapor 60 moles % del benceno original.

Utilizando $\alpha = 2{,}43$, determínese para cada uno de los tres casos:
1. El número de moles en el destilador por cada 100 moles de alimentación.
2. La composición del destilado y del residuo.

9.6 Una mezcla que contiene 15 moles % de fenol en agua se somete a destilación discontinua a 260 torr. ¿Qué fracción de la carga original queda en el destilador cuando el destilado total contiene 98 moles % de agua? ¿Cuál es la concentración del residuo? Los datos del equilibrio líquido-vapor a 260 torr [*Ind. Eng. Chem., 17, 199* (1925)] son:

x, % (H_2O)	1.54	4.95	6.87	7.73	19.63	28.44	39.73	82.99	89.95	93.38	95.74
y, % (H_2O)	41.10	79.72	82.79	84.45	89.91	91.05	91.15	91.86	92.77	94.19	95.64

9.7 Un destilador se carga con 25 moles de una mezcla de benceno y tolueno que contiene una fracción molar de benceno de 0,35. Se introduce una alimentación de la misma composición a razón de 7 mol/h y se ajusta el flujo de calor de forma que el nivel de líquido en el destilador permanece constante. No se retira el líquido del destilador y $\alpha = 2{,}5$. ¿Cuánto tiempo ha de transcurrir hasta que la composición del destilado descienda a 0,45 de fracción molar de benceno?

9.8 Repítase el Problema 9.2 para el caso de que la destilación discontinua se realice en una columna de dos etapas con una relación de reflujo $L/V = 0{,}9$.

9.9 Repítase el Problema 9.3 suponiendo que la operación tiene lugar en un sistema de destilación con 3 etapas con $L/V = 0{,}6$.

9.10 Una mezcla de acetona y etanol con una fracción molar de acetona de 0,5 se ha de separar por destilación discontinua a 101 kPa.
Los datos del equilibrio líquido-vapor a 101 kPa son:

Fracción molar de acetona										
y	0.16	0.25	0.42	0.51	0.60	0.67	0.72	0.79	0.87	0.93
x	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90

(a) Tomando $L/D = 1{,}5$ veces el valor mínimo ¿cuántas etapas tendría que tener esta columna si el destilado ha de tener una fracción molar de acetona de 0,9 y el residuo una fracción molar de 0,1 en dicho componente?
(b) Supóngase que la columna tiene ocho etapas teóricas y que la relación de reflujo se varía continuamente de forma que el producto de cabeza se mantiene constante para una fracción molar de acetona de 0,9. Constrúyase una representación grá-

fica de la relación de reflujo frente a la composición de la caldera del destilador y a la cantidad de líquido que queda en el destilador.

(c) Supóngase ahora que se efectúa la misma destilación con una relación de reflujo constante (la composición del producto es variable). Se desea obtener un residuo de 0,1 y un producto (medio) de 0,9, ambos de fracción molar de acetona. Calcúlese el vapor total generado. ¿Qué método de operación conduce a un mayor consumo de energia? ¿Puede usted sugerir otras formas de operación distintas de la de relación de reflujo constante y composición del destilado constante, que puedan conducir a unos menores costes del equipo y/o de operación?

9.11 Un kmol de una mezcla equimolar de benceno y tolueno se introduce como alimentación a un sistema de destilación que consta de tres etapas (incluyendo el calderín). El liquido de reflujo está a su punto de burbuja y $L/D = 4$. ¿Cuál es la cantidad y composición media del producto en el momento en que la composición instantánea del producto es 55 moles % de benceno? Despréciese el líquido retenido en las etapas y supóngase $\alpha = 2{,}5$.

9.12 Un sistema de destilación que consta de un calderín y un condensador total (sin columna) se utiliza para separar A y B de trazas de un material no volátil. La caldera contiene inicialmente 20 Ib-mol de alimentación con 30 moles % de *A*. La alimentación se introduce en la caldera a razón de 10 lbmol/h y la transmisión de calor se ajusta de manera que los moles totales de líquido en la caldera permanezcan constantes e iguales a 20 lbmol. No se retira residuo del sistema de destilación. Calcúlese el tiempo necesario para que la composición del producto de cabeza descienda hasta 40 moles % de *A*. La volatilidad relativa puede suponerse constante e igual a 2,50.

9.13 La fermentación de un producto agrícola produce 3,3 moles % de etanol en agua. Si 20 moles % de esta mezcla se destilan a 1 atm mediante una operación de destilación discontinua, calcúlese y represéntese la composición instantánea del vapor en función del % en moles de carga destilada. Si se utilizase reflujo con tres etapas teóricas, ¿cuál sería la máxima pureza del alcohol etílico que se podría obtener por destilación discontinua?

Los datos de equilibrio se dan en el Problema 8.30.

10
CÁLCULOS GRÁFICOS DE ETAPA MÚLTIPLE POR EL MÉTODO DE PONCHON-SAVARIT

El diagrama de Ponchon-Savarit es, en general, algo más difícil de utilizar que el diagrama con O/V constante (McCabe-Thiele), pero es la solución exacta para platos teóricos si los datos de entalpía utilizados son correctos.

Clark S. Robinson y Edwin R. Gilliland, 1950

Las construcciones de McCabe-Thiele descritas en el Capítulo 8 están sometidas a restricciones. Las suposiciones de flujos molares constantes en destilación, y de transferencia de interfase de tan solo el soluto en extracción, reducen seriamente la utilidad general del método. El continuado uso de los procedimientos de McCabe-Thiele puede explicarse teniendo en cuenta el hecho (a) de que con frecuencia representan una buena aproximación ingenieril y (b) en muchos casos no se dispone de suficientes datos termodinámicos para justificar un tratamiento más exacto. En el caso de destilación se necesitan los datos entalpía-concentración, con frecuencia no disponibles, para efectuar los balances etapa a etapa, mientras que en el caso

de absorción o extracción puede no disponerse de datos completos del equilibrio entre fases.

En este capítulo se aplica el método gráfico de Ponchon-Savarit[1,2] para la realización de cálculos etapa a etapa en destilación y extracción. Lo mismo que el procedimiento de McCabe-Thiele, el método de Ponchon-Savarit está restringido a sistemas binarios en'destilación y ternarios en extracción. Sin embargo, el método no requiere la suposición de relación constante de flujo de las fases.

10.1 Balances de materia y energía en diagramas entalpía-concentración

De acuerdo con el primer principio de termodinámica, la conservación de la energía por unidad de masa para un proceso de flujo en estado estacionario es

$$\delta q - \delta W_s = dH + d(U^2/2g_c) + dZ$$

Si el sistema es adiabático, $\delta q = 0$, si no hay trabajo de árbol, $\delta W_s = 0$; si los efectos de la energía cinética son despreciales, $d(U^2/2g_c) = 0$; y, si la elevación sobre el plano de referencia es constante, $dZ = 0$. Puesto que solamente permanece en término de entalpía.

$$dH = O \qquad (10\text{-}1)$$

La Ec. (10- 1) se aplica a procesos de mezcla donde las corrientes A y B se combinan para formar C, siendo H_A, H_B y H_C las entalpías respectivas por unidad de masa de la corriente representada por el subíndice. Si A, B y C representan velocidades de flujo de masa,

$$H_A A + H_B B = H_C(A + B) \qquad (10\text{-}2)$$

y representando por x la fracción de masa de uno de los componentes en las corrientes A, B o C,

$$x_A A + x_B B = x_c C = x_C(A + B) \qquad (10\text{-}3)$$

Resolviendo simultáneamente (10-2) y (10-3), se obtiene

$$\frac{H_B - H_C}{x_B - x_C} = \frac{H_C - H_A}{x_C - x_A} \quad \text{o bien} \quad \frac{x_B - x_C}{H_B - H_C} = \frac{x_C - x_A}{H_C - H_A} \qquad (10\text{-}4)$$

La Ec. (10-4) es la forma de la recta que pasa por tres puntos y se representa en el diagrama H-x de la Fig. 10.1, para un sistema monofásico.

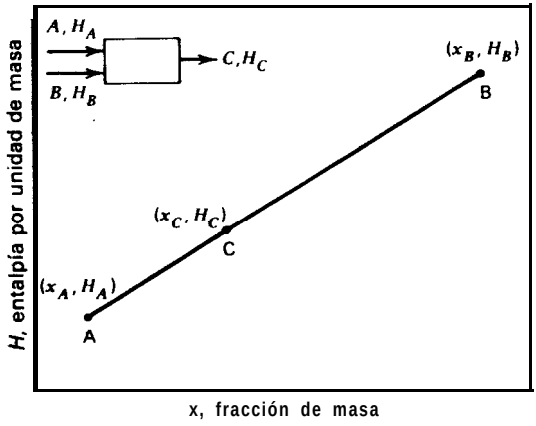


Figura **10.1** Proceso de mezcla adiabática **en un** diagrama **entalpía-concentración.**

De acuerdo con (10-4) el punto (x_C, H_C) tiene que estar situado sobre la línea recta que une los puntos (x_A, H_A) y $(x_B,$ HB), puesto que las pendientes entre los puntos A y C, y C y B son iguales. Como es habitual, la relación de los segmentos representa la relación en peso de las corrientes correspondientes.

Además de representar el proceso de adición $A + B = C'$, la línea del balance de materia ABC es también el lugar geométrico de la substracción equivalente $B = C - A$. Esto introduce el concepto de B como un punto de diferencia. Si una mezcla (x_A, H_A) se substrae de C, resulta una corriente de entalpía H_B y composición x_B. Es conveniente recordar la relación geométrica entre dos triángulos rectángulos con lados paralelos, a saber, que las relaciones de todos los lados paralelos son iguales. Por tanto, en la Fig. 10.1,

$$\frac{B}{CA} \frac{C}{} = \frac{x_B - x_C}{x_C - x_A} = \frac{H_B - H_C}{H_C - H_B} = \frac{A}{B} \qquad (10\text{-}5)$$

10.2 Balances no adiabáticos de materia y entalpía

En condiciones no adiabáticas, q no es cero y, adoptando el convenio de que el calor transmitido hacia fuera del sistema es negativo, (10-l) se tranforma en

q = A H

Para sistemas multicomponentes, q puede definirse sobre la base de la unidad de masa de una cualquiera de las corrientes. Así, si Q es la transferencia total de calor, la absorción de calor por unidad de masa de A y B es

$$q_A = \frac{Q}{A};\ q_B = \frac{Q}{B};\ q_C = \frac{Q}{A + B} \equiv \frac{Q}{C}$$

Si se introduce q_A en (10-2),

$$(HA + q_A)A + H_B B = H_C C \qquad (10\text{-}6)$$

Análogamente, (10-4) se transforma en

$$\frac{x_B - x_C}{H_B - H_C} = \frac{x_C - x_A}{H_C - (H_A + q_A)} \qquad (10\text{-}7)$$

En la Fig. 10.2, que es una representación gráfica de (10-7), el punto H_A se substituye por $(H_A + q_A)$. Alternativamente, si (10-6) se hubiese escrito en función de q_B, entonces H_B en (10-7) se substituiría por $(H_B + q_B)$; si se hubiese escrito en función de q_C, en vez de H_C sería $(H_C - q_C)$.

La Fig. 10.3 representa las tres formas equivalentes de representar el proceso de mezcla no adiabática. Asignando todo el efecto energético a la corriente A, B o C, se crean, respectivamente, las corrientes virtuales A', B' o C'. Estos puntos están situados sobre una recta que pasa por otros dos puntos; es decir, $\overline{A'CB}$, $\overline{AC'B}$ y $\overline{ACB'}$ corresponden a rectas diferentes.

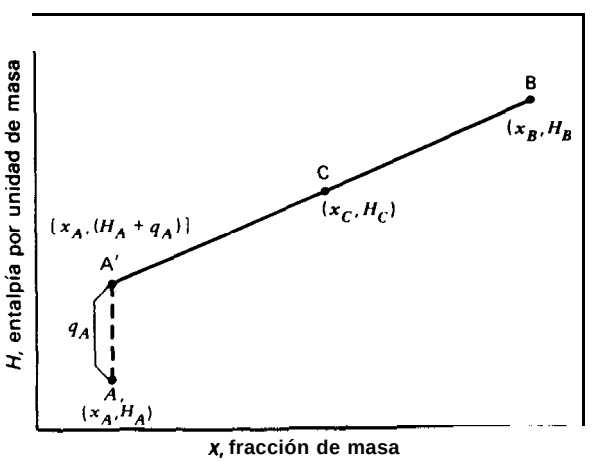


Figura 10.2 Proceso de mezcla no adiabática.

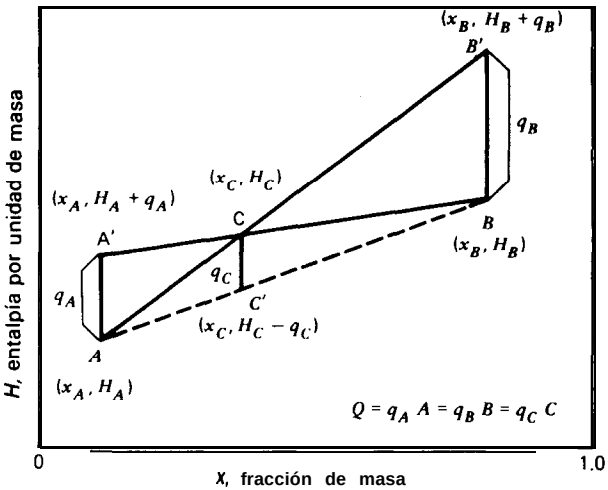


Figura 10.3 Diagrama compuesto de mezcla no adiabática

10.3 Aplicación a la destilación de mezclas binarias

La etapa $n - 1$ de la columna que se muestra en la Fig. 10.4 es un dispositivo de mezcla en el que entran las corrientes $L_{,}$, V_{n-2} y salen las corrientes en equilibrio V_{n-1}, L_{n-1}. En la Fig. 10.5 la acción mezcla-equilibrado de la etapa se muestra en dos partes. El vapor V_{n-2} y el líquido L_n se mezclan para dar la composición global z, que se separa después en dos fases V_{n-1} y L_{n-1} de vapor y líquido en equilibrio que están unidas por una recta de reparto que pasa por z.

La Fig. 10.5 presenta el concepto básico del método de Ponchon-Savarit. En la construcción de McCabe-Thiele se representan balances de materia y energía en un diagrama x-y de equilibrio entre fases, calculando las etapas mediante el uso alternativo del balance de materia y de las relaciones de equilibrio. El diagrama de Ponchon incorpora las relaciones de los balances de materia y entalpía así como las condiciones del equilibrio entre fases. Puesto que no es necesario suponer flujo molar constante, los cálculos se pueden realizar indistintamente sobre una base molar o de masa. Puede utilizarse cualquier conjunto consistente de unidades.

Las ecuaciones de diseño se obtienen aplicando balances de materia y entalpía

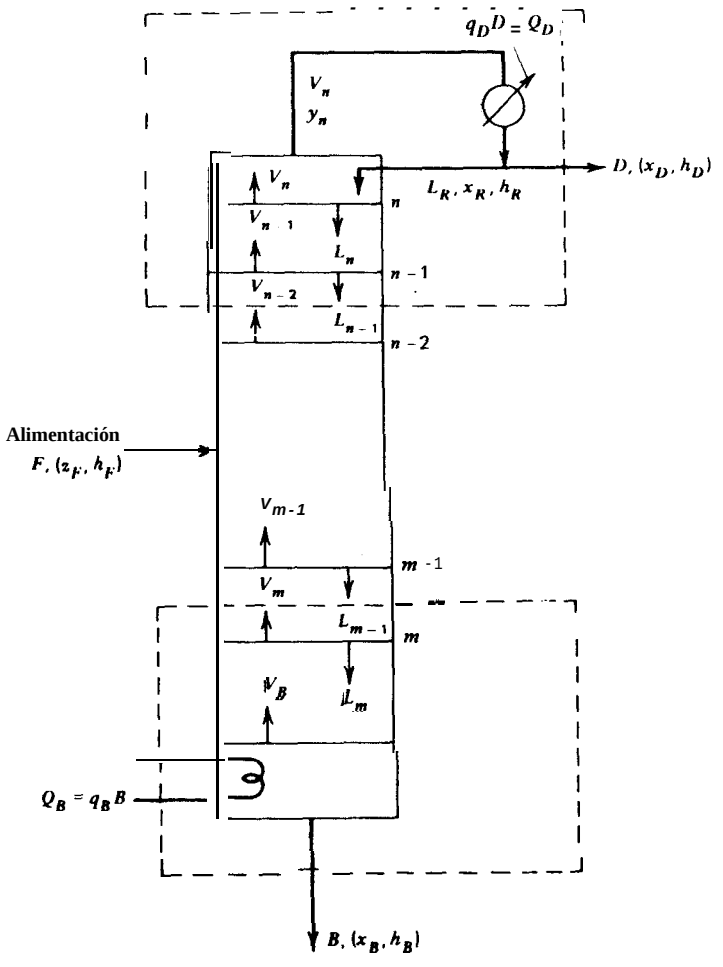


Figura 10.4 Columna de destilación con condensador total.

a la parte de la sección de enriquecimiento de la columna de la Fig. 10.4 confinada por la línea de trazos. El balance de materia para el componente más volátil es

$$y_{n-2}V_{n-2} = x_{n-1}L_{n-1} + Dx_D \tag{10-8}$$

y el balance total de materia es

$$V_{n-2} = L_{n-1} + D \tag{10-9}$$

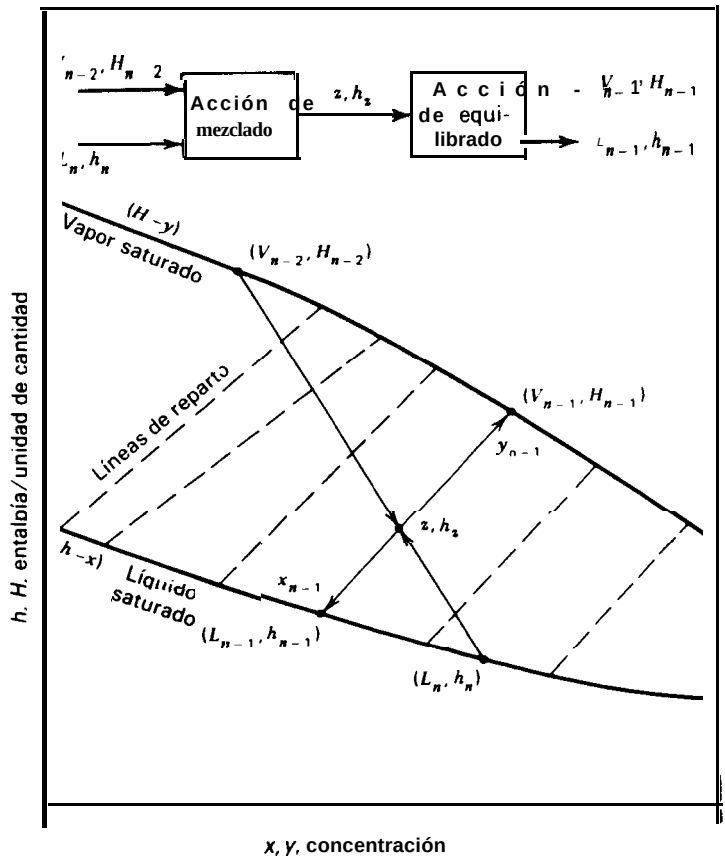


Figura 10.5 Mezcla de dos fases en un diagrama entalpía-concentración.

y el balance de entalpía es

$$q_D D + H_{n-2} V_{n-2} = h_{n-1} L_{n-1} + h_D D \tag{10-10}$$

donde, para simplificar la notación, H = entalpía del vapor y h = entalpía del líquido.

Resolviendo (10-8) y (10-9) simultáneamente para L_{n-1}/D se obtiene

$$\frac{L_{n-1}}{D} = \frac{x_D - y_{n-2}}{y_{n-2} - x_{n-1}} \tag{10-11}$$

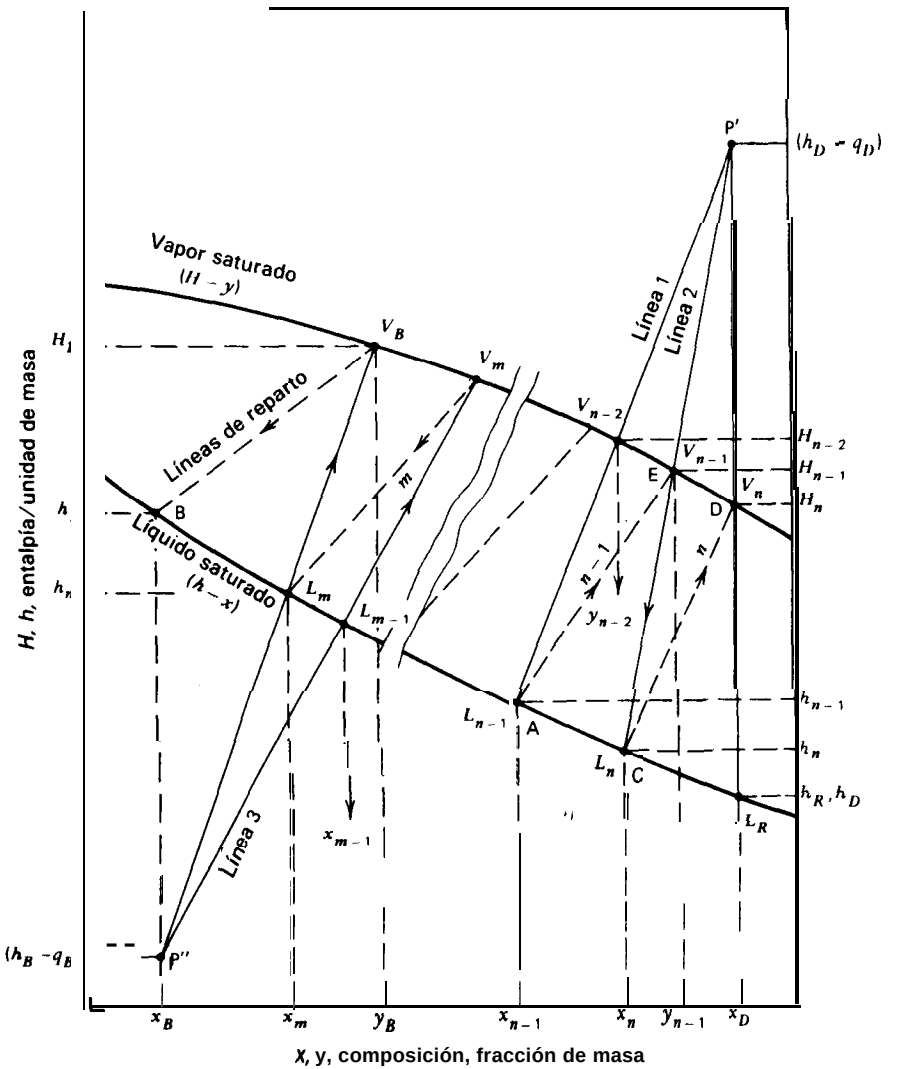


Figura 10.6 Balances de materia en el diagrama de Ponchon.

mientras que la resolución simultánea de (10-9) y (10-10) conduce a

$$\frac{L_{n-1}}{D} = \frac{(h_D - q_D) - H_{n-2}}{H_{n-2} - h_{n-1}} \tag{10-12}$$

Combinando (10-l 1) y (10-12) y reordenando se obtiene

$$\frac{(h_D - q_D) - H_{n-2}}{x_D - y_{n-2}} = \frac{H_{n-2} - h_{n-1}}{y_{n-2} - x_{n-1}} \tag{10-13}$$

La Ec. (10-13) es una línea de operación para dos corrientes que se cruzan V_{n-2} y L_{n-1}. La ecuación, que es la de una recta que pasa por tres puntos en un diagrama de Ponchon, establece que los puntos $(h_D - q_D, x_D)$, (H_{n-2}, y_{n-2}) y (h_{n-1}, x_{n-1}) están situados sobre la misma recta, toda vez que las pendientes entre estas parejas de puntos son iguales y ambas líneas tienen en común el punto (H_{n-2}, y_{n-2}). Si todas las fases están saturadas, los puntos que representan las corrientes V_{n-1} y L_{n-1} están sobre las líneas del vapor y el líquido saturados, respectivamente. En la Fig. 10.6 la línea que cumple las condiciones de (10-13) lleva el título de línea 1.

El punto P', cuyas coordenadas son $(h_D - q_D, x_D)$ recibe el nombre de punto ***de flujo neto o de diferencia,*** puesto que según (10-10), $(h_D - q_D) = (H_{n-2}V_{n-2} - h_{n-1}L_{n-1})/D$, que contiene la entalpía neta de las corrientes que se cruzan.

Etapas ideales de la sección de enriquecimiento

Si el límite inferior del recinto del balance de materia a la sección de enriquecimiento de la columna de la Fig. 10.4 hubiese cortado a la columna entre los platos n y (n – 1) en vez de entre (n – 1) y (n – 2), se obtendría una ecuación de la línea de operación equivalente a (10- 13).

$$\frac{(h_D - q_D) - H_{n-1}}{x_D - y_{n-1}} = \frac{H_{n-1} - h_n}{y_{n-1} - x_n} \tag{10-14}$$

La Ec. (10-14) se representa como Línea 2 en la Fig. 10.6. Esta línea contiene también el punto de diferencia P'.

Si el recinto del balance de materia encierra solamente el condensador de cabeza y el divisor de reflujo, la línea de operación es

$$\frac{(h_D - q_D) - H_n}{x_D - y_n} = \frac{H_n - h_R}{y_n - x_D} \tag{10-15}$$

Pero con un condensador total, $y_n = x_D$. Por tanto, la línea que pasa por (H_n, y_n), (h_R, x_D), $(h_D - q_D, x_D)$ es una línea vertical que pasa por el punto de diferencia P'.

Para ilustrar el método de construcción de etapas, consideremos el vapor V_n que sale de la etapa n. Esta corriente se encuentra sobre la línea de operación vertical. Puesto que L_n está en equilibrio con V_n, se pasa de V_n hasta L_n a lo largo de la recta de reparto n (camino DC). De una forma similar al método de McCabe-Thiele, moviéndose a lo largo de la línea de operación $\overline{CEP'}$, se obtiene la corriente V_{n-1} que circula en contracorriente con L_n.

Obsérvese que, una vez localizado el punto de diferencia P', todas las corrientes que se cruzan entre dos etapas están situadas sobre una línea que corta a las curvas de las fases y termina en el punto P'. Si el vapor y el líquido en equilibrio están saturados, sus composiciones quedan determinadas por los puntos en los que la linea del balance de materia corta a las lineas de las fases de vapor y líquido.

Las relaciones de reflujo interno L/V para cada etapa de la columna pueden expresarse en función de los segmentos y coordenadas de la Fig. 10.6. La relación de líquido a vapor entre las etapas $n-1$ y $n-2$, por tanto, es

$$\frac{L_{n-1}}{V_{n-2}} = \frac{\overline{V_{n-2}P'}}{\overline{L_{n-1}P'}} = \frac{x_D - y_{n-2}}{x_D - x_{n-1}} = \frac{(h_D - q_D) - H_{n-2}}{(h_D - q_D) - h_{n-1}} \tag{10-16}$$

mientras que la relación de reflujo a destilado en la etapa superior es, como en (10-12),

$$\frac{L_R}{D} = \frac{\overline{P'V_n}}{\overline{V_nL_R}} = \frac{(h_D - q_D) - H_n}{H_n - h_R} \tag{10-17}$$

Estas relaciones son aplicables aun cuando una de las corrientes no esté saturada. Por ejemplo, el reflujo L_R puede estar subenfriado. Obsérvese que según (10-17) el punto de diferencia P' se puede localizar si se conocen la relación de reflujo en la parte superior de la columna así como la composición y condición térmica del producto.

Sección de agotamiento

Los fundamentos descritos para la sección de enriquecimiento son también aplicables a la sección de agotamiento de la columna de la Fig. 10.4.

La aplicación de balances simultáneos de materia, entalpía y componente, a la parte de la columna incluida dentro de la línea de trazos de la Fig. 10.6, conduce a

$$\frac{(h_B - q_B) - H_m}{x_B - y_m} = \frac{H_m - h_{m-1}}{y_m - x_{m-1}} \tag{10-18}$$

donde q_B es el calor comunicado en el ebullidor por unidad de masa (o mol) de colas. La Ec. (10-18), como la (10-13), es la ecuación de una línea de operación para las dos corrientes que se cruzan V_m y L_{m-1}. La línea de balance de materia de-

finida por (10-18) se representa como Línea 3 en la Fig. 10.6. El punto P″ es el punto de diferencia para la sección de agotamiento, siendo la relación de líquido a vapor entre las etapas m y $m - 1$.

$$\frac{L_{m-1}}{V_m} = \frac{\overline{P''V_m}}{\overline{P''L_{m-1}}} \tag{10-19}$$

Las etapas de la sección de agotamiento se construyen de la misma forma que para la sección de enriquecimiento. Desde L_{m-1} se pasa hasta V_m y después hasta L_m a lo largo de la recta de reparto m, nuevamente a V_B y después a B, actuando el calderín como una etapa.

Como antes, todas las líneas de ta sección de agotamiento pasan por P" y las composiciones de dos corrientes cualesquiera que se cruzan vienen dadas por los puntos donde las rectas que pasan por P″ cortan a las líneas de las fases.

Columna completa

Considerando la columna completa de la Fig. 10.4, un balance total de materia es

$$F = D + B \tag{10-20}$$

Un balance de componente es

$$z_F F = x_D D + x_B B \tag{10-21}$$

y el balance de entalpía es

$$F h_F + q_B B + q_D D = h_D D + h_B B \tag{10-22}$$

Realizando operaciones con las Ecs. (10-20), (10-21) y (10-22) se obtiene una línea de balance compuesto que pasa por (h_F, z_F) y los dos puntos de diferencia $(h_B - q_B, x_B)$ y $(h_D - q_D, x_D)$

$$\frac{D}{B} = \frac{z_F - x_B}{x_D - z_F} = \frac{h_F - (h_B - q_B)}{(h_D - q_D) - h_F} \tag{10-23}$$

La línea P'P" de la Fig. 10.7 es una representación gráfica de (10-23). En la Fig. 10.7 se presentan también otras construcciones cuyas relaciones con los parámetros de la columna se resumen en la Tabla 10.1.

Ejemplo 10.1 Cien kmol por hora de una mezcla de vapor saturado de n-hexano y n-octano que contiene 69 moles % de hexano han de separarse por destilación a la presión at-

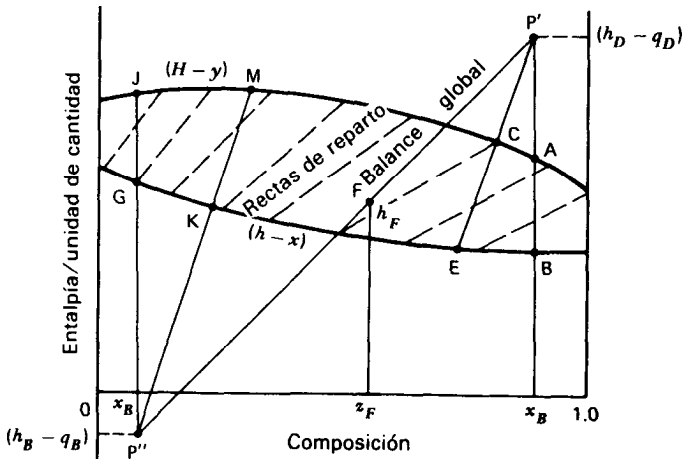


Figura 10.7 Resumen de la construcción de **Ponchon.**

mosférica en un producto de 90 moles % de hexano y unas colas de 5 moles % de hexano. El condensador total devuelve 42,5 moles % del condensado a la columna como líquido saturado. Utilizando el método de Ponchon y los datos de entalpía-concentración de la Fig. 10.8, calcúlese:

(a) El flujo de producción de colas y cabezas.

(b) Las kilocalorías por hora suministradas al calderín y retiradas en el condensador.

(c) Las composiciones de las corrientes V_{n-1}, L_n, V_m y L_{m-1} de la Fig. 10.4.

Tabla 10.1 Resumen de la construcción del diagrama de la Fig. 10.7. (Se supone que todas las fases están saturadas)

Sección de la columna	Segmentos (Fig. 10.7)	Significado
Enriquecimiento	$\overline{P''B}$	Calor retirado en el condensador por libra de destilado
Enriquecimiento	$\overline{CP'}/\overline{EP'}$	L/V general
Enriquecimiento	$\overline{AP'}/\overline{BP'}$	L/V en el plato superior (relación de reflujo interno)
Enriquecimiento	$\overline{AP'}/\overline{AB}$	L/D en el plato superior (relación de reflujo externo)
Agotamiento	P"G	Calor comunicado al ebullidor por libra de colas
Agotamiento	$\overline{MP''}/\overline{KP''}$	L/V general
Agotamiento	$\overline{MP''}/\overline{MK}$	L/B general
Total	$\overline{P'P''}/\overline{FP''}$	F/D
Total	$\overline{FP''}/\overline{FP'}$	D/B

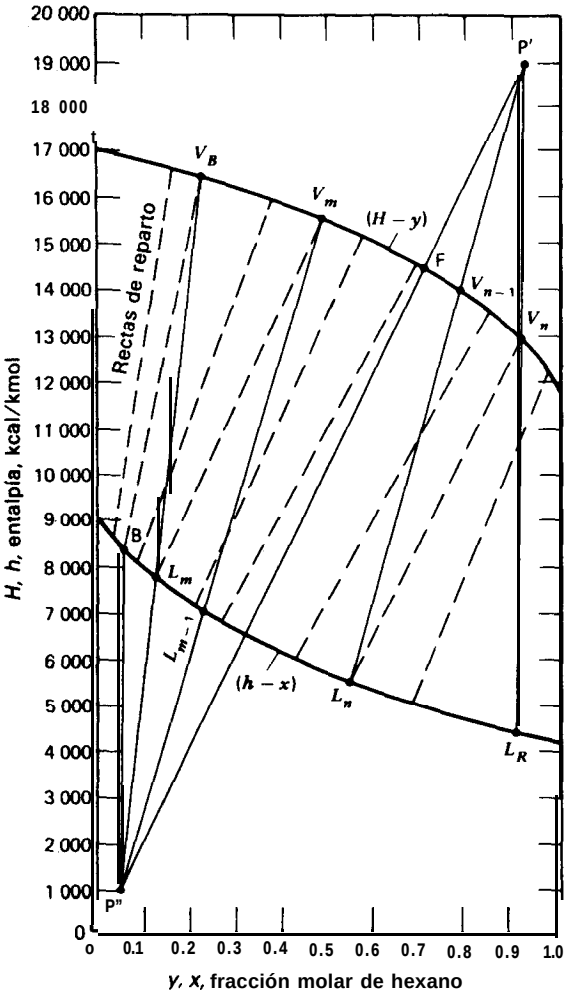


Figura 10.8 **Resolución del Ejemplo 10.1.**

Solución (*base una* hora). El punto F se localiza sobre la linea del vapor saturado en $z_F = 0{,}69$. Después se localiza P'. A partir de la Tabla 10.1, $L_R/V_n = P'V_n/P'L_R = 0{,}425$. Se traza la línea del balance global $\overline{P'FP''}$ y se localiza el punto P" mediante intersección de la línea de balance con $x_B = 0{,}05$.

(a) $D/F = \overline{FP''}/\overline{P'P''} = 3.75$

$D = 75$ kmol/h

$B = 25$ kmol/h

Comprobación vía un balance global de hexano:

$$\text{Entrada} = 100(0.69) = 69$$
$$\text{Salida} = (0.9)(75) + (0.05)(25) = 68.75$$

que es próximo a 69.

(b) $q_D = P'L_R = (4{,}500 - 19{,}000) = -14{,}500$ kcal/kmol de producto $(-60{,}668$ J/mol)

$$Q_D = -\overline{q_D D} = \frac{14{,}500 \text{ kcal}}{\text{k mol}} \frac{(75 \text{ kmol})}{\text{h}} = -1.087.500 \text{ kcal/h } (4.55 \text{ GJ/h})$$

$$Q_B = P''B = (8{,}400 - 1000)(25) = 185{,}000 \text{ kcal/h } (774 \text{ MJ/h})$$

(c) El punto L_n está en la recta de reparto de V_n. Por tanto, V_{n-1} se localiza trazando una línea de operación desde L_n hasta P' y teniendo en cuenta su intersección con la línea de fase $H - y$.

Partiendo de B en la sección de agotamiento, se pasa a V_B a lo largo de una recta de reparto, hasta L_m a lo largo de una línea de operación, después hasta V_m a lo largo de una recta de reparto, y finalmente hasta L_{m-1} a lo largo de una línea de operación. Para

$$V_{n-1}; y_n = 0.77$$
$$L_n; x_n = 0.54$$
$$V_m; y_m = 0.47$$
$$L_{m-1}; x_m = 0.23$$

□

Localización de la etapa de alimentación

En el Ejemplo 10.1 se ha ilustrado el método de construcción de etapas en las secciones de enriquecimiento y agotamiento de la columna. Puesto que el punto P' es el punto de diferencia apropiado para las etapas situadas por encima de la alimentación y P" para las etapas situadas por debajo de la alimentación, se sigue que la transición de un punto de diferencia a otro ocurre en la etapa de alimentación. Por tanto, el problema de transición desde las etapas de enriquecimiento a las de agotamiento es equivalente al de localización de la etapa de alimentación.

En la Sección 8.5 se ha visto que en el método de McCabe-Thiele el punto óptimo de transición está situado en la intersección de las líneas de operación de las secciones de enriquecimiento y agotamiento, punto P de la Fig. 8.13*a*. La localización análoga en el diagrama de Ponchon es la línea $\overline{P'P''}$ de la Fig. 10.9. Por tanto, la localización óptima de la etapa de alimentación es donde la recta de reparto, etapa 5, corta a $\overline{P'P''}$; por tanto, la etapa 5 es la etapa de alimentación.

Los puntos K y R de la Fig. 8.13*b* y 8.13*c* representan, respectivamente, las localizaciones de los límites inferior y superior de la etapa de alimentación, donde

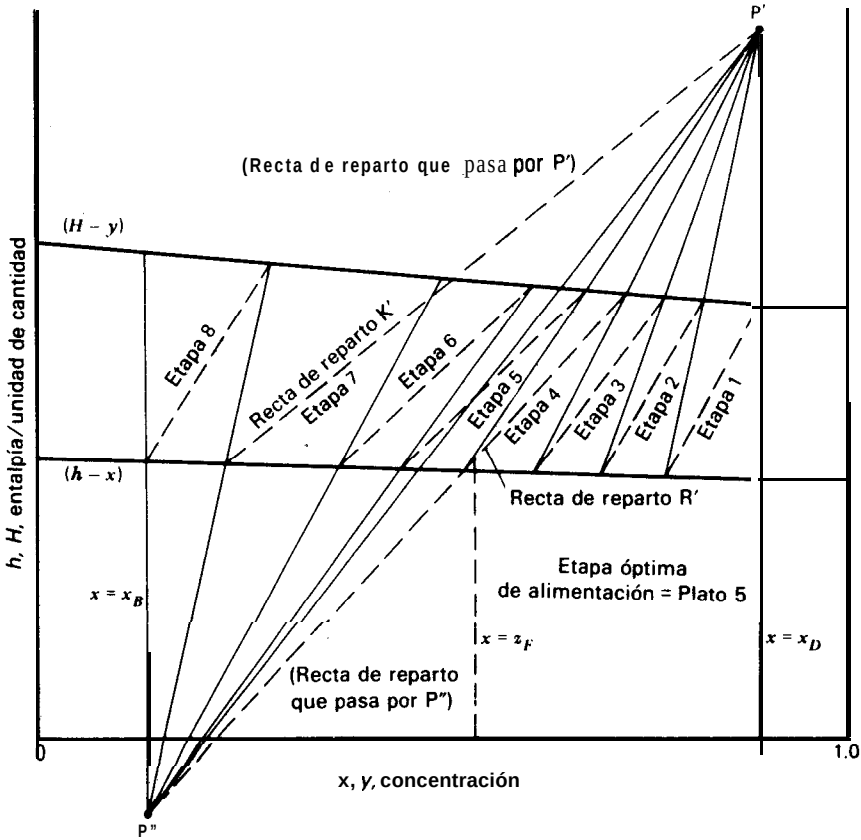


Figura 10.9 Localización de la etapa de alimentación en el diagrama de Ponchon.

las líneas de operación cortan a la curva de equilibrio. La situación exactamente equivalente ocurre en el diagrama de Ponchon para las rectas de reparto K' y R'. **Estas rectas** de reparto coinciden con líneas de operación; por tanto, representan puntos de intersección lo mismo que los puntos K y R. Utilizando el punto de diferencia P', es imposible pasar más allá de la recta de reparto K', los mismo que es imposible sobrepasar el punto K de la línea de operación de la sección de enriquecimiento en la Fig. 8.136. Con el fin de descender en la columna es preciso pasar de la línea de operación de la sección de enriquecimiento a la de la sección de agotamiento.

En la Fig. 10.9 las líneas de las fases son rectas. Si las lfneas del vapor saturado $(H\text{-}y)$ y del líquido saturado (h-x) son ambas rectas y paralelas, las relaciones L/V

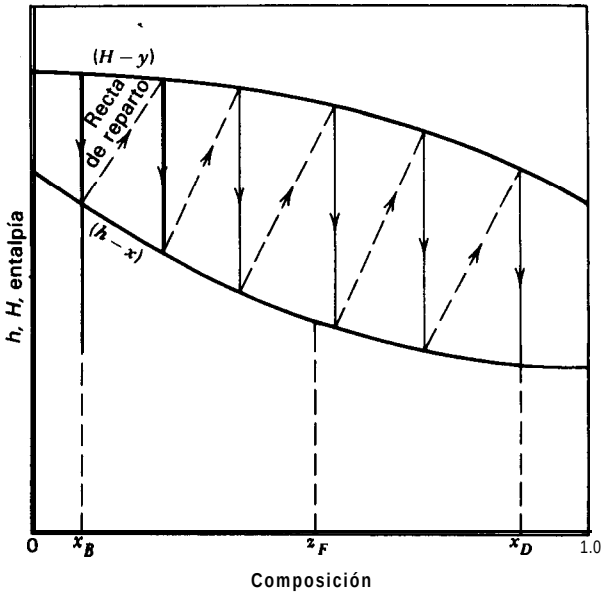


Figura 10.10 Reflujo total por el método de Ponchon.

de la Fig. 10.9 serían constantes en toda la columna; por tanto, el diagrama de Ponchon conduce a resultados equivalentes a los de McCabe-Thiele para flujo molar constante.

Relaciones de reflujo límite

La operación a reflujo total corresponde a una situación en la que no hay alimentación, destilado o colas y donde se requiere el número mínimo de etapas para alcanzar una separación deseada. Conviene recordar que en el método de McCabe-Thiele esta situación corresponde a coincidencia de la línea de operación con la línea y = x.

La Fig. 10.10 muestra la condición de reflujo total en el diagrama de Ponchon. Los puntos de diferencia P' y P" están en + y - infinito, respectivamente, puesto que $y = x$, $B = 0$, $D = 0$, y $(h_D - q_D) = +\infty$, $(h_B - q_B) = -\infty$.

Las condiciones de reflujo mínimo corresponden a una situación de *WV* mínimo, máximo producto y número infinito de etapas. En las construcciones de McCabe-Thiele se determinaba el reflujo mínimo bien por las condiciones de la alimentación o por una condición de intersección con la línea de equilibrio, como en la Fig. 8.15.

La Fig. 10. ll muestra las construcciones equivalentes para el método de Ponchon. En la Fig. 10.1 la, donde la relación de reflujo mínima está determinada por

las condiciones de la alimentación, los puntos de diferencia P' y P" se localizan prolongando la recta de reparto, correspondiente al equilibrio, que pasa por z_F, hasta su intersección con los dos puntos de diferencia.

En la Fig. 10.11*b*, la prolongación de la recta de reparto que contiene el punto de alimentación localiza los puntos de diferencia P_1' y P_1''. Sin embargo, el punto de intersección viene dado por una recta de reparto T. Esta recta de reparto, que corta a la línea $x = x_D$ en P', conduce a relaciones de reflujo WV mayores que el punto de diferencia Pí. Esto sugiere que la relación de reflujo mínima en la sección de enriquecimiento viene dada por la intersección más elevada a que da lugar una recta de reparto en dicha sección con la línea $x = x_D$. La utilización del punto de diferencia P' en el trazado de etapas da lugar a un número infinito de etapas, estando la intersección situada en x_T. En un diseño'real ha de utilizarse una relación de reflujo L/V considerablemente superior.

El punto P" se obtiene por la intersección de $P'z_F$ con $x = x_B$. Si existe una recta de reparto en la sección de agotamiento que conduce a un P" más bajo, esa es la que debe utilizarse, pues de lo contrario aparecerá una intersección en la sección de agotamiento.

Condensador parcial

La construcción de la Fig. 10.12 corresponde a una sección de enriquecimiento con

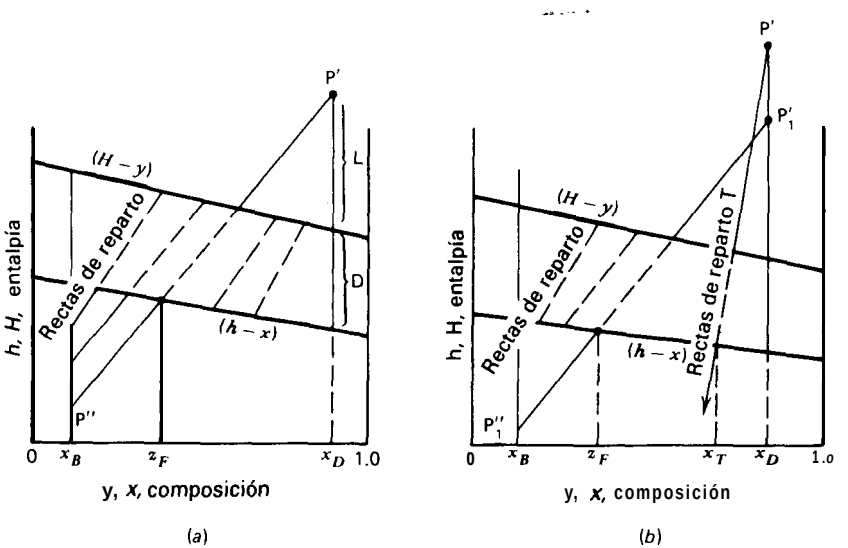


Figura 10.11 Reflujo mínimo en el método de Ponchon. (a) Reflujo mínimo determinado por la línea que pasa por el punto de alimentación; alimentación líquida. (6) Relación de reflujo mínima determinada por una recta de reparto comprendida entre la composición de la alimentación y el producto de cabeza.

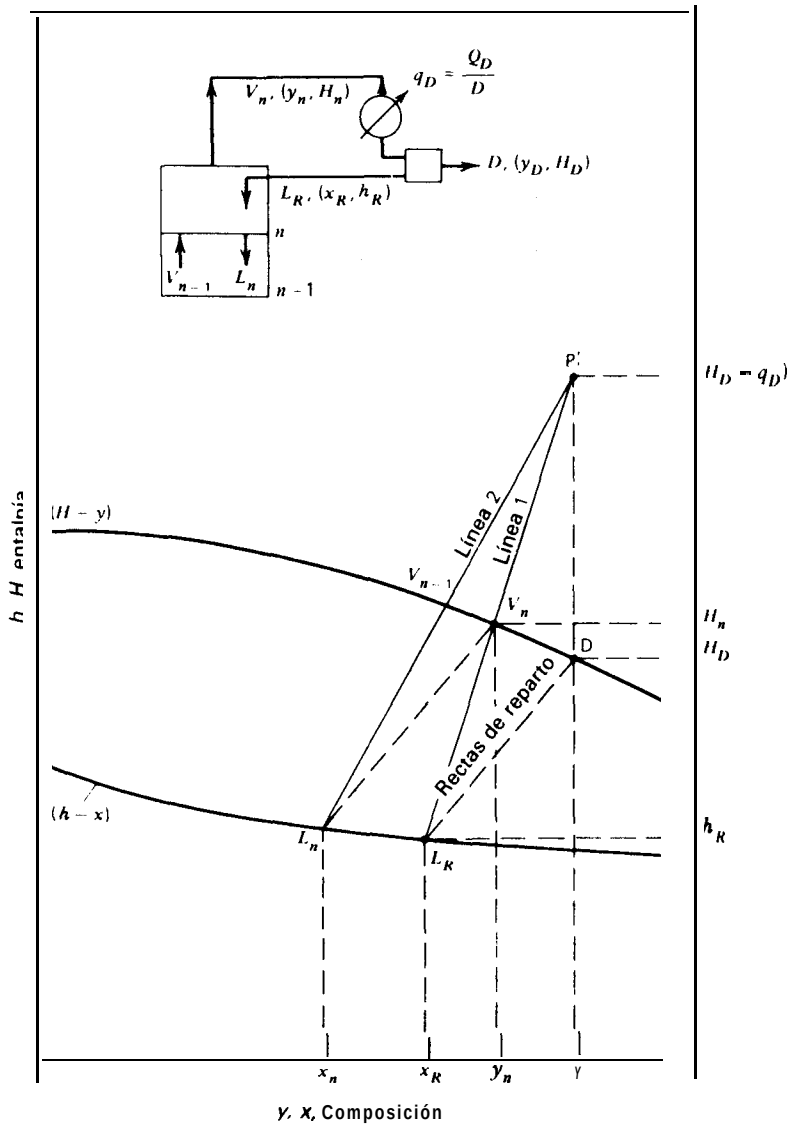


Figura 10.12 Diagrama de **Ponchon** con condensador parcial.

un condensador parcial, tal como se muestra en la inserción de la figura. Aquí V_n y L_R están sobre la misma línea de operación, y L_R está en equilibrio con D.

Ejemplo 10.2 Una corriente de alimentación de 59 moles % de vapor saturado consistente en una mezcla de 50 moles % de n-hexano en h-heptano ha de separarse en un destilado con 95 moles % de hexano y unas colas con 5 moles % de hexano. El reflujo es líquido saturado y la alimentación entra en la etapa óptima. La operación se lleva a cabo en una columna con un condensador parcial y un ebullidor.

(a) ¿Cuál es el número mímino de etapas de la columna necesario para efectuar la separación?

(b) Para un valor de L_R/D de $1{,}5(L/D)_{min}$ en la etapa superior, ¿cuántas etapas se necesitan? Resuélvase esta parte del problema utilizando tanto el diagrama de Ponchon como el de McCabe-Thiele.

(c) Constrúyase una gráfica del número de etapas teóricas frente a la relación L/D en la etapa superior, así como del calor que se requiere, en kilocalorías por kmol de colas.

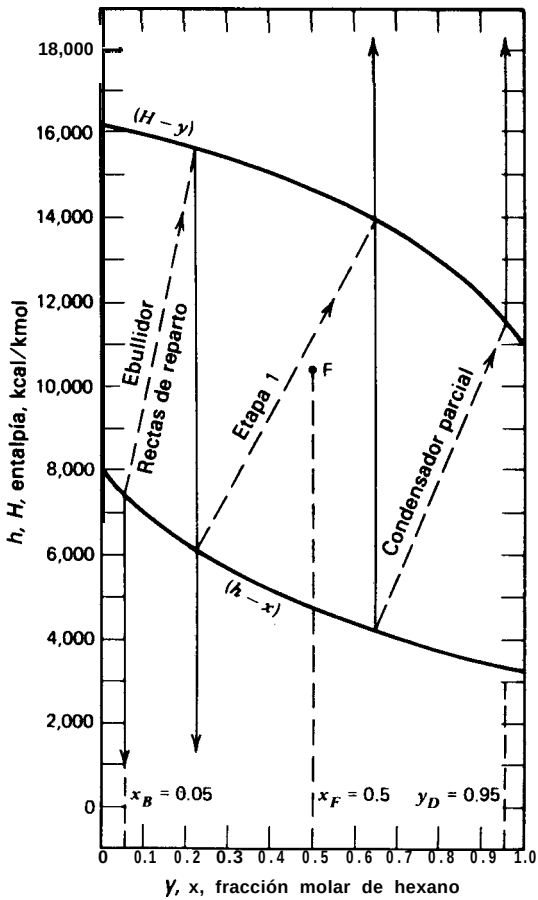


Figura 10.13 Solución del Ejemplo 10.2-Parte (a).

Solución. (a) El número mínimo de etapas corresponde a la operación a reflujo total. En este caso las líneas de operación son verticales. Como puede observarse en la Fig. 10.13, se necesitan tres etapas teóricas.

(b) No existiendo recta de reparto que corte a la línea $x = x_D$ por encima de P'_1, la recta de reparto que pasa por F sirve -establecer los puntos de diferencia. Según la Fig. 10.14 (L/D) en la etapa superior es $P'V_{n1}/V_{n1}L_R = 0{,}7$.

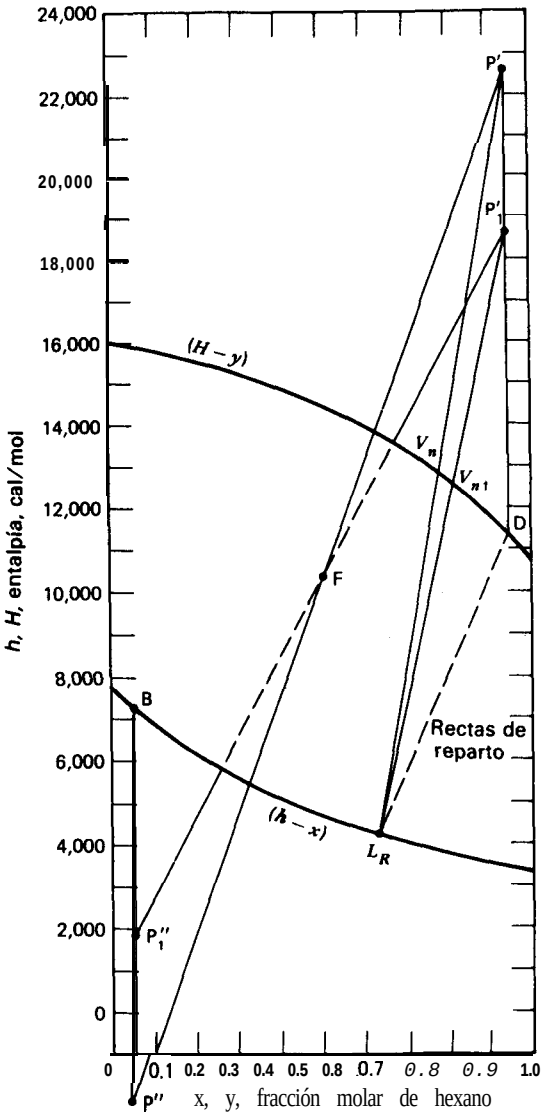


Figura 10.14 Solución al Ejemplo **10.2-Parte** (b).

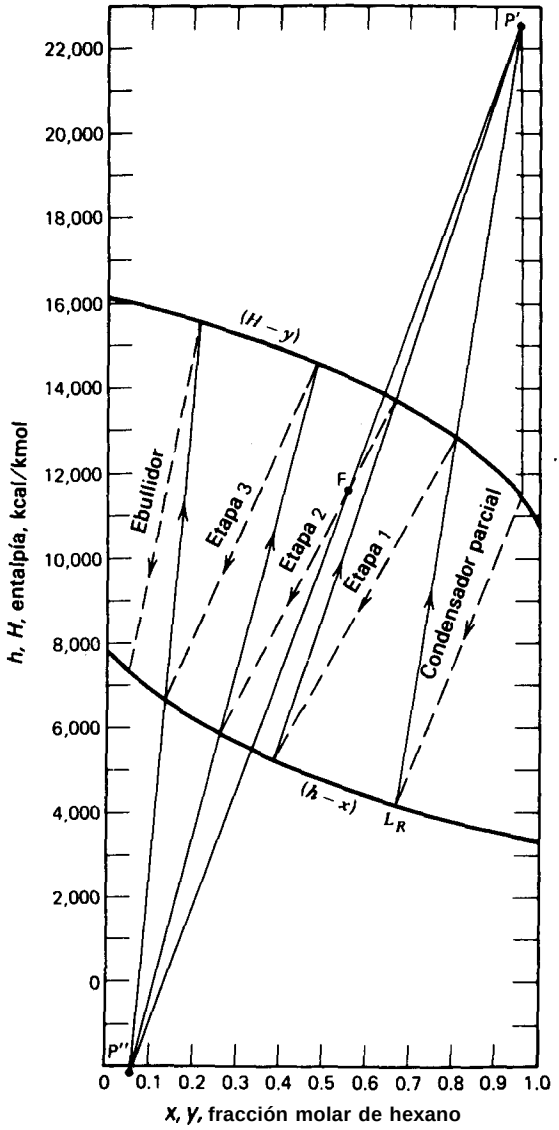


Figura 10.15 *(a)* Solución al Ejemplo 10.2-Partes (b) y (c).

El punto P' se localiza trazando la línea $\overline{L_R V_n P'}$ tal que $\overline{P'V_n}/\overline{V_n L_R} = 0{,}7(1{,}5) = 1{,}05$. El punto P" se localiza por la intersección de la prolongación de la línea $\overline{P'F}$ con x = x_D.

En la Fig. 10.15*a* se trazan las etapas. Se necesitan tres etapas además de las etapas correspondientes al ebullidor parcial y el condensador parcial. La alimentación se introduce

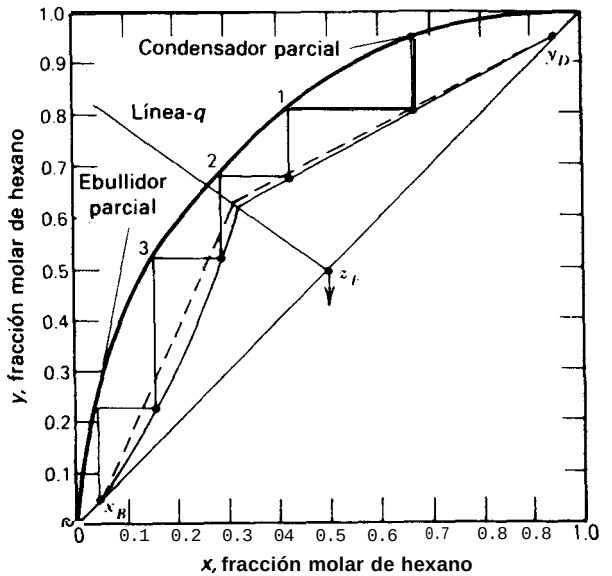


Figura 10.15 *(b)* Solución al Ejemplo **10.2-Parte** (b).

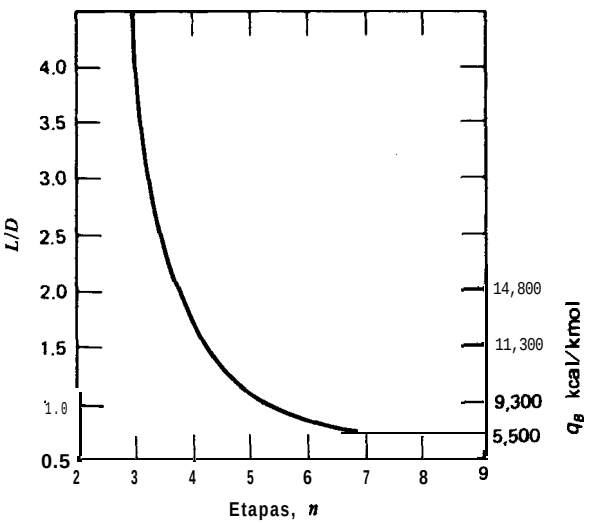


Figura **10.16** Solución al Ejemplo **10.2-Parte** (d).

en la etapa 2. Un resultado equivalente se obtiene mediante el diagrama de **McCabe-Thiele** en la Fig. **10.15*b***, donde las líneas de operación (curvas) se han obtenido utilizando la Fig. **10.15*a*** y las intersecciones de las líneas de las fases de vapor y líquido con las líneas de operación de **Ponchon** que parten de los puntos P'y P".

Si se determina el número de etapas en el diagrama de McCabe-Thiele con la suposición simplificante de flujo molar constante, se utilizan las rectas de operación (señaladas por trazos) en la Fig. 10.156. Aunque no se indica, el correspondiente número de etapas es 5,5, incluyendo el ebullidor y condensador parciales. Este valor es un 10% superior al valor exacto de 5,0 etapas.

(c) En la Fig. 10.16 se muestra una representación gráfica de q_B y L/D frente al número de etapas (incluyendo el calderín y el condensador). Obsérvese que L/D y q_B tienden a infinito cuando n → 3 y que n tiende a infinito cuando $L/D \rightarrow 0{,}7$ *y* $q_B \rightarrow 5\,500$.

❑

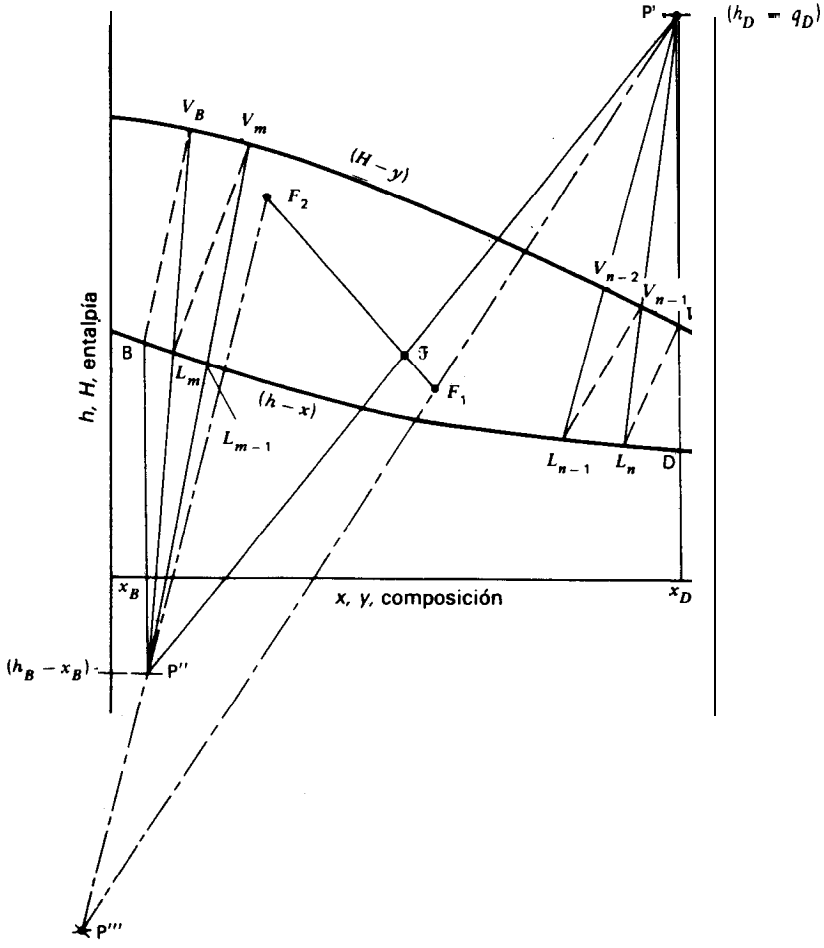


Figura 10.17 Diagrama de **Ponchon** con alimentaciones múltiples.

Corrientes laterales y alimentaciones múltiples

Aun cuando no intervienen fundamentos nuevos, es interesante examinar el tipo de construcción que se requiere cuando existen alimentaciones múltiples y/o corrientes laterales.

Consideremos una columna del tipo de la Fig. 8.9, pero con las alimentaciones F_1 y F_2 y sin corrientes laterales. Suponiendo que las composiciones del destilado y de las colas, así como la relación de reflujo, en la etapa superior, están especifi-

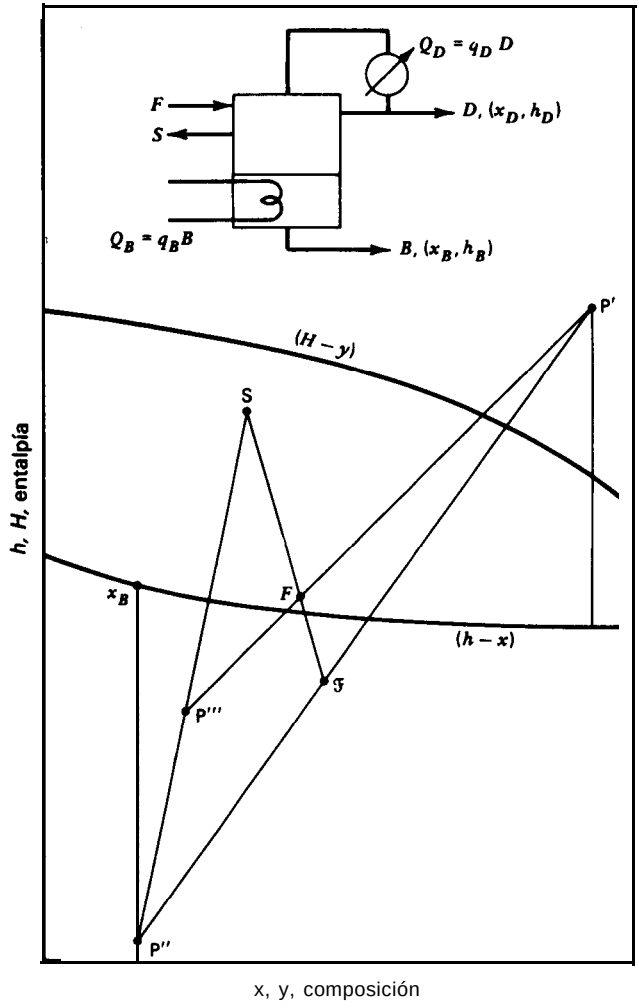


Figura 10.18 Diagrama de Ponchon con corriente lateral.

cadas, se puede localizar el punto P' en la Fig. 10.17. Vamos a considerar ahora las dos corrientes de alimentación. Si se mezclan F_1 y F_2, la corriente que resulta $\mathcal{F} = F_1 + F_2$ se puede localizar por los métodos de balances de materia y entalpía, o por la relación de segmentos, ya que $F_1\mathcal{F}/F_2\mathcal{F} = F_2F_1$.

Se localiza el punto de diferencia P", que está situado en la intersección de $x = x_B$ con !a prolongación de la línea $\overline{\mathcal{F}P'}$. Se pueden entonces trazar las etapas utilizando el punto de diferencia superior para la sección de la columna situada por encima de F_1 y el punto inferior para la sección situada por debajo de F_2.

Para tratar la sección de columna comprendida entre F_1 y F_2 es preciso obtener un nuevo punto de diferencia. La construcción se muestra en la Fig. 10.17. Para la sección de la columna comprendida entre la parte superior de la misma y una etapa situada entre F_1 y F_2, el punto del flujo neto debe estar situado sobre una línea que pasa por F_1 y P'. Análogamente, la línea que pasa por F_2 y P" representa el flujo neto entre una etapa de la sección comprendida entre F_1 y F_2 y las colas de la columna. La intersección de las dos líneas de balance tiene lugar en P"', que es el punto de diferencia que ha de utilizarse en el trazado de platos entre F_1 y F_2. Por supuesto que esto puede comprobarse mediante balances de materia y entalpía.

Otra ilustración puede clarificar todavía más los procedimientos. La Fig. 10.18 muestra una columna que tiene una corriente lateral S además de las habituales de alimentación, colas y destilado. Nuevamente se supone que el punto P' ha sido localizado.

Puesto que en este caso $\mathcal{F} = F - S$, el punto $\mathcal{F}$ de la Fig. 10.18 está localizado de tal forma que $\overline{\mathcal{F}S}/\overline{\mathcal{F}F} = \overline{F/S}$. El punto' P'' se localiza prolongando la línea $P'\mathcal{F}$ hasta su intersección con $x = x_B$.

Los puntos de diferencia P' y P" se utilizan para el trazado de etapas entre la alimentación y la parte superior y entre la corriente lateral y colas, respectivamente. Entre F y S se utiliza el punto P" que ha de estar localizado en la intersección de $\overline{SP''}$ con la prolongación de $\overline{FP'}$.

10.4 Eficacia de las etapas y número de platos reales

En el Capítulo 8 se han definido las eficacias global y de Murphree

$$\text{Eficacia global} = \frac{\text{Contactos teóricos}}{\text{Contactos reales necesarios}} \times 100\%$$

$$E_V = \text{Eficacia de Murphree (para la fase vapor)} = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}} \times 100\% \qquad (10\text{-}24)$$

La Fig. 10.19 es la representación gráfica de (10-24) en un diagrama de Ponchon. En la construcción se pasa desde y_{n-1} hasta x_n, y si la eficacia de la etapa es del 100% la composición del vapor será la de equilibrio y_n^*. Si E_v es menor del 100%,

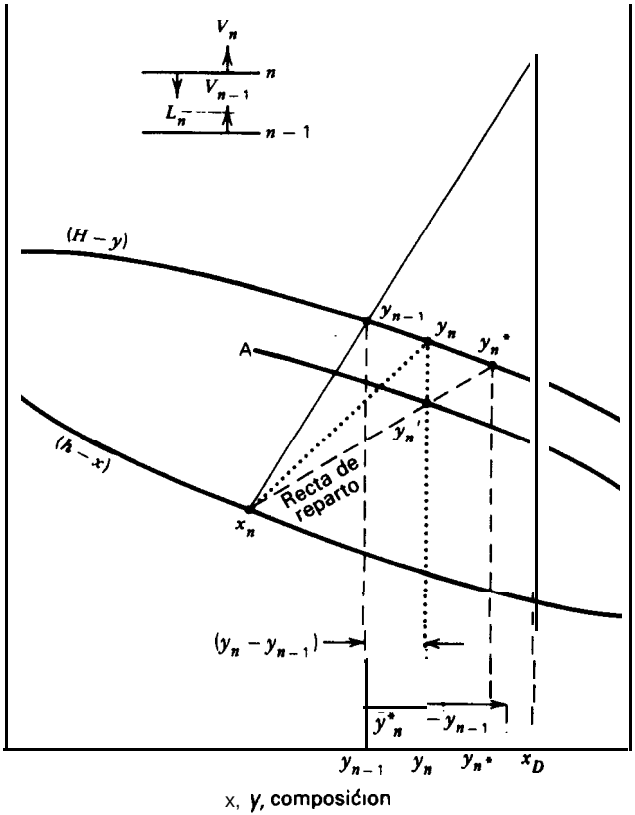


Figura 10.19 Eficacia de Murphree para un plato en el diagrama de Ponchon.

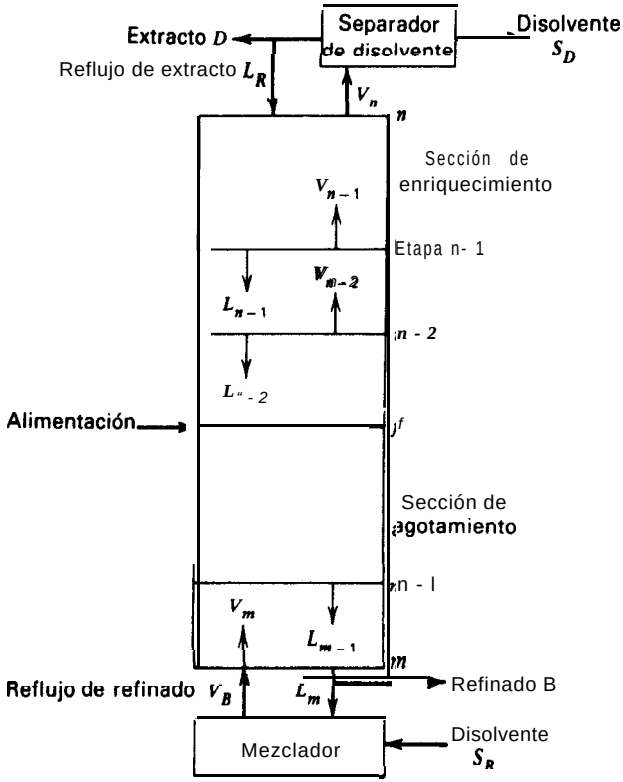


Figura 10.20 Extractor en contracorriente con reflujo en ambos extremos.

el vapor, de acuerdo con (10-24), se localiza en y_n. En la Fig. 10.19 se supone que y_n es un vapor saturado.

El mismo procedimiento utilizado en el diagrama de McCabe-Thiele para establecer la línea de pseudoequilibrio se puede utilizar aquí para el método de Ponchon. Si la eficacia de Murphree es constante, se puede trazar una curva de pseudoequilibrio que pasa por y_n' y otros puntos análogos. Esta línea AB se puede utilizar, juntamente con los puntos de diferencia, para el trazado de etapas.

10.5 Aplicación a extracción

Ya se ha visto que el diagrama de McCabe-Thiele se puede aplicar fácilmente a extracción modificando convenientemente las coordenadas. Lo mismo puede realizarse en el diagrama de Ponchon. La Fig. 10.20 es un aparato de extracción en contracorriente con reflujo tanto de extracto como de refinado. El reflujo de extracto se obtiene retirando disolvente de V_n y devolviendo al aparato una parte L_R de extracto relativamente libre de disolvente. De esta forma el extracto experimenta un enriquecimiento adicional en la sección de enriquecimiento y es posible obtener concentraciones de extracto mucho más ricas en soluto que el extracto en equilibrio con la alimentación. En el extremo opuesto del extractor se retira una parte del refinado L_m y se mezcla con el disolvente que entra S_B para producir VB.

Para construir y utilizar un diagrama de Ponchon en problemas de extracción es conveniente considerar al disolvente en extracción análogo a la entalpía en destilación. Por tanto, la fase de extracto exenta de disolvente en extracción es análoga a la fase de vapor rica en entalpía en destilación, hecho éste estudiado por Smith.' En la Tabla 10.2 se presentan las semejanzas entre ambos procesos. La diferencia más importante es la elección de las coordenadas. En la Fig. 10.21 se utilizan coordenadas de Janecke en la forma que se describe en el Capítulo 3. La abscisa está sobre la base de exento de disolvente $A/(A + C)$ y la ordenada es $S/(A + C)$. Por tanto, las coordenadas del disolvente puro son $X = 0$, Y = infinito, y los flujos L y V están exentos de disolvente.

En la Fig. 10.21 se muestran otros aspectos importantes. Si el disolvente retirado en la etapa de separación de disolvente convierte al extracto V_n procedente de la etapa superior en corrientes saturadas, K y L_R están localizadas sobre la línea de extracto saturado. Si se separa todo el disolvente, estarán sobre la abscisa (Y = 0).

Los dos puntos de flujo neto P' y P" se obtienen como en destilación. El punto P' es una mezcla imaginaria de disolvente S_D y extracto D. Por tanto, se localiza adicionando S_D/D a la coordenada Y_D del extracto. De igual forma, el punto de flujo neto P" se obtiene tomando la coordenada Y de B (o L_m) y restándole el disolvente S_B/B.

Puesto que la alimentación se escinde como en destilación, la línea del balance global pasará por los puntos P', P" y el punto F de la alimentación.

Tabla 10.2 Parámetros equivalentes en destilación y extracción

Destilación	Extracción
D = destilado	D = producto de extracto (sobre la base de exento de disolvente)
Q = calor	S = disolvente
Q_D = calor retirado en el condensador	S_D = retirada de disolvente en la cabeza de la columna
$q_D = Q_D/D$	S_D/D
Q_B = calor comunicado en el ebullidor	S_B = adición de disolvente en el ebullidor
$q_B = Q_B/B$	S_B/B
B = colas	B = refinado (exento de disolvente)
L = líquido saturado	L = refinado saturado (exento de disolvente)
V = vapor saturado	V = extracto saturado (exento de disolvente
A = componente más volátil	A = soluto para recuperación
C = componente menos volátil	C = componente del que se extrae A
F = alimentación	F = alimentación
x = fracción molar de A en el líquido	X = mol o relación en peso de A (exento de disolvente), A/(A + C)
y = fracción molar de A en el vapor	$Y = S/(A + C)$
$P' = h_D + Q_D/D$	$P' = Y_D + S_D/D$
$P'' = h_B - Q_B/B$	$P'' = Y_B \quad S_B/B$

Las relaciones de segmentos tienen su significado habitual. Un balance de materia (sobre la base de exento de disolvente) por encima de la etapa de separación de disolvente (suponiendo que S_D es disolvente puro) conduce a

$$V_n = D + L_R \tag{10-25}$$

La Ec. (10-25), juntamente con el balance de disolvente

$$V_n Y_n - S_D = DY_D + L_R Y_R \tag{10-26}$$

conduce a

$$\frac{L_R}{D} = \frac{(Y_D + S_D/D) - Y_n}{Y_n - Y_R} = \frac{P' V_n}{V_n L_R} \tag{10-27}$$

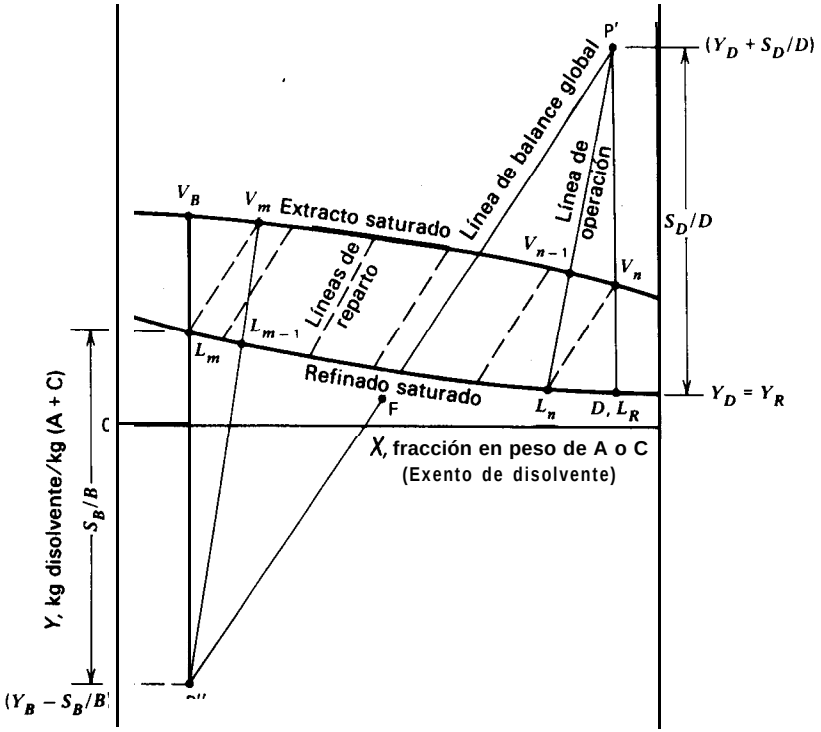


Figura 10.21 Diagrama de Janecke para extracción.

Otras relaciones fácilmente deducibles son

$$\frac{V_B}{B} = \frac{L_m P''}{V_B L_m} \qquad \frac{L_n}{V_{n-1}} = \frac{\overline{P' V_{n-1}}}{\overline{P' L_n}}$$

$$\frac{L_R}{V''} = \frac{\overline{P' V_n}}{\overline{P' L_R}} \qquad \frac{D}{B} = \frac{\overline{L_{m-1} P''}}{\overline{P' F}} \qquad \frac{\overline{P'' V_m}}{V_m} = \frac{}{P'' L_{m-1}}$$

Las etapas se trazan de la misma forma que en destilación. Las intersecciones de las rectas que pasan por P' con las líneas de las fases en equilibrio proporcionan las composiciones de dos corrientes que se cruzan en la sección de enriquecimiento. De igual forma, una recta que pasa por P" corta a las líneas de las fases en puntos

que representan composiciones de fases que se cruzan en la sección de agotamiento. El significado de las relaciones de reflujo total y mínimo es también análogo. Para reflujo total, S_D/D y S_B/B se localizan en + y infinito, de forma que las líneas de operación son verticales. Para reflujo mínimo, S_D/D y S_B/B se reducen (numéricamente) hasta que una de las líneas de operación se hace paralela a una recta de reparto dando lugar a una condición de intersección.

Tanto la regla de la palanca como la metodología general se aplican a columnas de extracción con o sin reflujo de extracto y/o refinado. En la realidad, el reflujo de refinado apenas se utiliza y con frecuencia, tal como se trata en el Capítulo 11, conduce a un mayor número de etapas en vez de ser menor.

Ejemplo 10.3 Tal como se muestra en la Fig. 10.22, una cascada de extracción en contracorriente, equipada con un separador de disolvente para proporcionar el reflujo de extracto, se utiliza para separar metilciclopentano, *A*, y n-hexano C en un extracto y refinado finales que contienen, respectivamente, 95% en peso y 5% en peso de *A*. La alimentación es 1 000 kg/h con 55% en peso de *A*, y la relación en peso de anilina, que es el disolvente, *S*, a la alimentación es 4,0. La alimentación no contiene anilina y el disolvente fresco es una substancia pura. La recirculación de disolvente es también un producto puro. Determínese la relación de reflujo y el número de etapas. En la Fig. 10.23 se muestran los datos de equilibrio para la presión y la temperatura de la columna. La alimentación entra en la etapa óptima.

Solución. Basándose en el esquema de la cascada de la Fig. 10.22, un análisis de los grados de libertad teniendo en cuenta la información de la Tabla 6.1 conduce a

$$N_D = 3C + 2N + 15$$

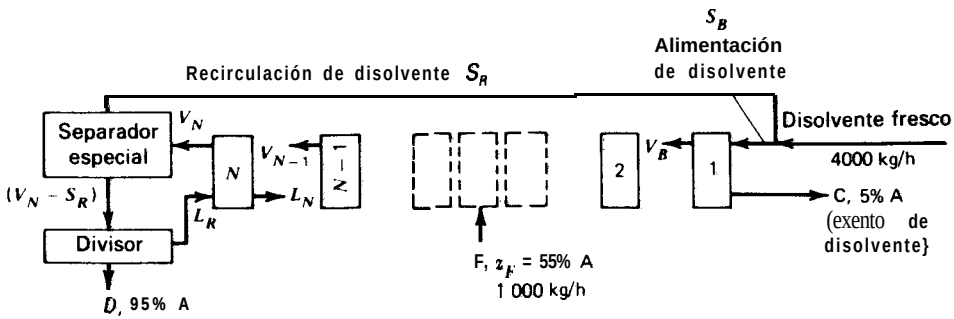


Figura 10.22 Diagrama de flujo del Ejemplo 10.3.

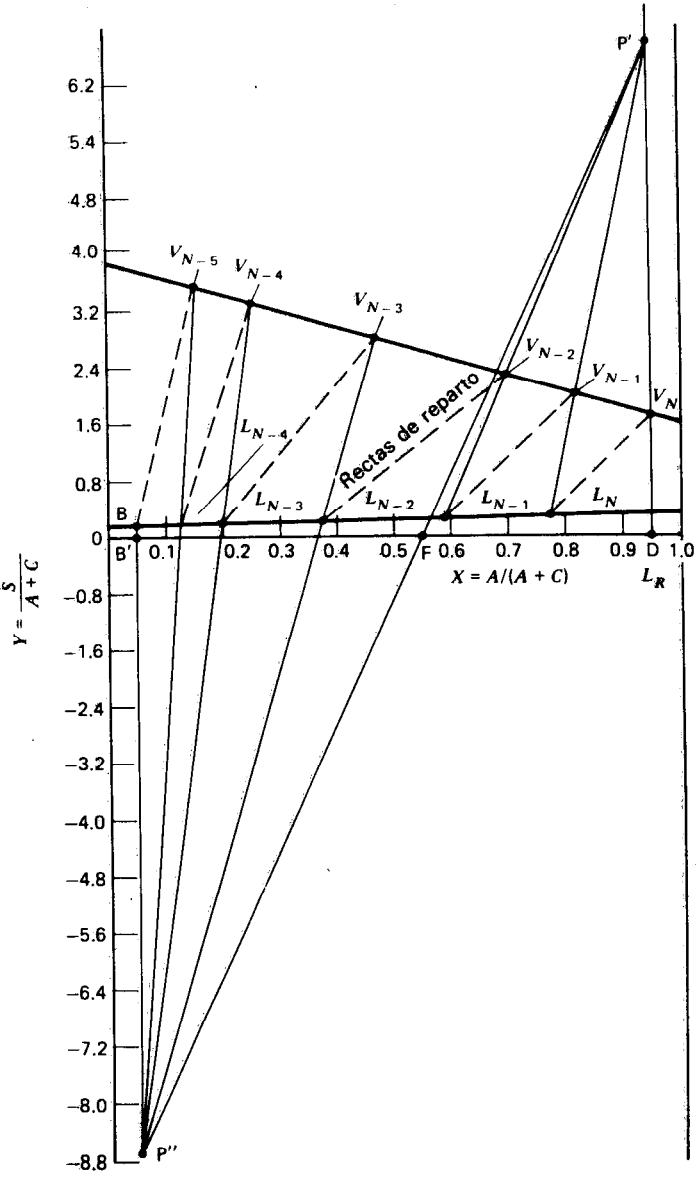


Figura 18.23 Solución del Ejemplo 10.3.

Las especificaciones cumplen los grados de libertad en la forma que se indica a continuación

Presiones de las etapas	**N**
Etapas adiabáticas	**N**
T y P de la corriente S_R	
T y P de la corriente $(V_N = S_R)$	2
Pérdida de calor y P del divisor y del mezclador de disolvente	4
S (flujo de alimentación, no dado)	$C+1$
F	$C+2$
Localización de la etapa de alimentación	1
Relación disolvente/alimentación, S_B/F	1
Recuperación de cada componente en el separador especial	c
Concentración de A en el producto y en las colas	2
	$3C+2N+15$

Los puntos F, L_R, D, B' (exento de disolvente) y B (saturado de disolvente) se localizan en la fig. 10.23. Los puntos P' y P", que están sobre las verticales que pasan por D y B, se obtienen despejando D (o B) a partir de balances de materia. Un balance global de materia para A es

$$0.95D + 0.05B = (1000)(0.55)$$

Según un balance total

$$D + B = 1000$$

Por tanto, $D = 556$, $B = 444$ y, puesto que $S_B = 4\,000$ kg, $S_B/B = 9{,}0$. Se puede localizar ahora el punto P" y después P' construyendo $\overline{P'FP''}$.

A continuación se trazan las etapas partiendo de V_N. Se requiere un número ligeramente inferior a seis, introduciendo la alimentación tal como se indica en la Fig. 10.23.

La relación de reflujo L_R/D en la etapa superior es $\overline{P'V_N}/\overline{V_ND} = 2{,}95$.

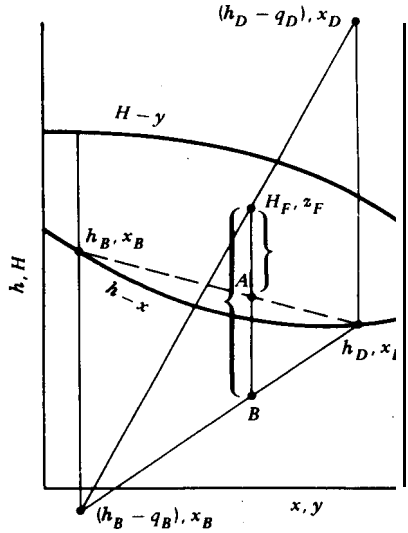
c l

Referencias bibliográficas

1. Ponchon, M., *Tech. Modeme, 13, 20,* 55 (1921).
2. Savarit, R., *Arts et Mètiers,* pp. 65, 142, 178, 241, 266, 307 (1922).
3. Smith, B. D., *Design of Equilibrium Stage Processes,* McGraw–Hill Book Co., New York, 1962, 193.

Problemas

10.1 Una mezcla equimolar de n-hexano y n-octano, cuya entalpía es de 4 000 cal/mol, es (1) bombeada desde 1 hasta 5 atm, (2) pasada a través de un cambiador de calor, y (3) sometida a una etapa de flash a la presión atmosférica. En el proceso se convierten en vapor sesenta moles % de la alimentación. Utilizando la Fig. 10.8, determínese la composición del vapor y el líquido que abandonan la cámara de flash y el calor total comunicado en el cambiador.



10.2 En el diagrama H-y-x de la figura, ¿cuál es el significado de las líneas $H_F - A$ y $H_F - B$?

10.3 Una mezcla equimolar de tetracloruro de carbono y tolueno ha de fraccionarse para obtener un producto de cabeza que contenga 4 moles % de tolueno y unas colas con 4% de tetracloruro de carbono. Calcúlese, por el método de Ponchon, la relación de reflujo mínima teórica, el número mínimo de etapas teóricas, así como el número de etapas teóricas cuando $L/D = 2{,}5$. La condición térmica de la alimentación es la de líquido saturado que se introduce en la etapa óptima.

Se puede suponer que las entalpías de líquido y el vapor son funciones lineales de la composición.

	Temperatura normal de ebullición, °C	Calor específico medio del líquido	Calor latente de vaporización
CCl_4	76,4	0,225 cal/g °C	46,42 cal/g a 76,4 °C
Tolueno	110,4	0,500 cal/g °C	86,8 cal/g a 110,4 °C

Datos de equilibrio (fracción molar de CCl_4)

y	0.37	0.62	0.79	0.92
x	0.2	0.4	0.6	0.8

10.4 Una mezcla de 45 moles % de isobutano en n-pentano, en condiciones tales que 40 moles % son de vapor, ha de rectificarse para obtener un destilado con solamente 2 moles % de n-pentano. La presión del sistema será de 308 kPa (3,04 atm absolutas). El reflujo es líquido saturado.

Utilizando los datos que se indican más abajo, constrúyase un diagrama entalpia-concentración basado en el líquido a 68°F como entalpía de referencia y determínese el numero mínimo de etapas que se requieren para efectuar la separación. Calcúlese también el servicio que ha de realizar el condensador.

Constantes de equilibrio para isobutano y n-pentano

P = 308kPa (3.04 atm abs)

T, °F	K_{nC_5}	K_{iC_4}
100	0.36	1.7
140	0.70	2.6
160	0.90	3.1
150	0.80	2.9
120	0.50	2.1
80	0.25	1.3
70	0.10	1.1

Temperaturas de ebullición a 308 kPa (3,04 atm abs.): isobutano = 20°C (68°F), n-pentano = 73,9°C (165°F)

Calor de mezcla = despreciable

Capacidad calorífica del isobutano líquido = 0,526 + 0,725 × $10^{-3}T$ Btu/lb·°F (T = °R)

Capacidad calorífica del n-pentano líquido = 0,500 + 0,643 X $10^{-3}T$ Btu/lb·°F (T = °R)

Calor latente de vaporización a la temperatura de ebullición (308 kPa): isobutano = = 141 Btu/lb (3,28 X 10^5 J/kg); n-pentano = 131 Btu/lb (3,4 X × 10^5 J/kg).

Capacidad calorífica media del isobutano vapor a 308 kPa (3,04 atm abs.) = 27,6 Btu/lb-mmol·°F (1,15 X 10^5 J/kmol·K)

Capacidad calorífica media del n-pentano vapor a 308 kPa (3,04 atm) = = 31 Btu/lb-mol·°F (1,297 × 10^5 J/mol·K)

10.5 Una alimentación de líquido saturado que contiene 40 moles % de n-hexano y 60 moles % de n-octano se introduce como alimentación en una columna de destilación a razón de 100 mol/h.

En la cabeza de la columna se mantiene una relación de reflujo $L/D = 1{,}5(L/D)_{min}$. El producto de cabeza contiene 95 moles % de hexano y el producto de colas contiene 10 moles % de hexano. Si las perdidas de calor en cada sección de un plato teórico son 80 000 cal/h, constrúyanse los platos teóricos en el diagrama de Ponchon teniendo en cuenta las pérdidas de calor en la columna.

Para los datos H-y-x véase la Fig. 10.8.

10.6 Una mezcla de 80 moles % de isopropanol en éter isopropílico ha de fraccionarse para producir un producto de cabeza con 77 moles % de éter y un producto de colas con 5 moles % de éter. Si la torre ha de diseñarse para operar a 1 atm con una relación de reflujo, $L/D = 1{,}3(L/D)_{min}$, ¿cuántas etapas teóricas se precisarán?

Determínese el número de platos por medio del diagrama entalpía-concentración. Supóngase que las entalpías del líquido y el vapor saturados son funciones lineales de la composición. La alimentación se introduce a su punto de burbuja.

	Temperatura normal de ebullición, °F	H_L, *Btu/lb-mol*	H_V, *Btu/lb-mol*
Eter isopropílico	155	6,580	18,580
Alcohol isopropílico	180	6.100	23,350

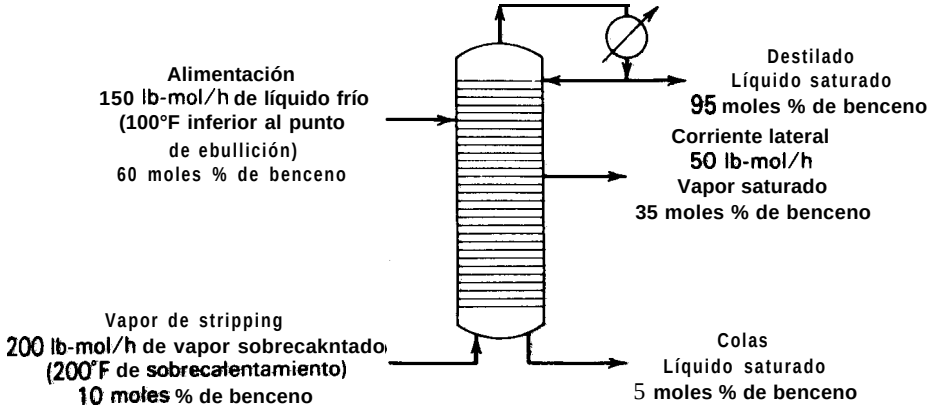
Datos de equilibrio a 1 atm, fracciones molares de éter

Y	0.315	0.465	0.560	0.615	0.660	0.205	0.750	0.79
x	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8

10.7 Una columna de agotamiento opera en la forma que se indica en la figura. El sistema es benceno-tolueno a 1 atm. El vapor a agotar se introduce directamente por debajo del plato inferior y el líquido procedente de este plato es el producto de colas. Utilizando el método de Ponchon, determínese:

(a) La relación (L/D) de reflujo en la parte superior de la torre y el flujo de calor en el condensador.
(b) Los flujos de destilado y de colas.
(c) El número total de etapas teóricas que se requieren.
(d) Las localizaciones óptimas para introducir la corriente de alimentación y para retirar la corriente lateral.

Los datos de equilibrio son los del Problema 10.16.



10.8 Una mezcla equimolar de tetracloruro de carbono y tolueno ha de fraccionarse de tal forma que se obtenga un producto de cabeza con 6 moles % de tolueno, unas colas con 4 moles % de tetracloruro de carbono y una corriente lateral, que se retira del tercer plato teórico contando desde la cabeza, que contiene 20 moles % de tolueno. Las condiciones térmicas de la alimentación y de la corriente lateral son las de líquidos saturados.

El flujo con el que se retira la corriente lateral es el 25% del de alimentación de la columna. La relación de reflujo externo es $L/D = 2{,}5$. Utilizando el método de Ponchon, determínese el número necesario de platos teóricos. Sin embargo, si las especificaciones resultan excesivas, háganse modificaciones antes de obtener la solución.

Puede suponerse que las entalpías del vapor y el líquido son funciones lineales de la composición. Los datos de equilibrio pueden encontrarse en el Problema 10.3.

Datos de équilibrio liquido-vapor y de entalpia para metanol-agua a 1 atm (MeOH = Alcohol metílico)

Moles%	Entalpia por encima de 0 °C Btu/lb-mol de disolución				Datos de equilibrio liquido-vapor J. G. Dunlop, M. S. thesis, Brooklin Polytech. Inst., 1948		
	Vapor saturado		Líquido saturado		Moles% de MeOH en		Punto de
MeOH y o x	t °C	Hv	t °C	Hv	líquido, x	Vapor, y	ebullición, ° C
0	loo	20,720	100	3240	0	0	100
5	98.9	20,520	92.8	3070	2.0	13.4	96.4
10	97.7	20,340	87.7	2950	4.0	23.0	93.5
15	96.2	20,160	84.4	2850	6.0	30.4	91.2
20	94.8	20,000	81.7	2760	8.0	36.5	89.3
30	91.6	19,640	78.0	2620	10.0	41.8	87.7
40	88.2	19,310	75.3	2540	15.0	51.7	84.4
50	84.9	18,970	73.1	2470	20.0	57.9	81.7
60	80.9	18,650	71.2	2410	30.0	66.5	78.0
70	76.6	18,310	69.3	2370	40.0	72.9	75.3
80	72.2	17,980	67.6	2330	50.0	77.9	73.1
90.	68.1	17,680	66.0	2290	60.0	82.5	71.2
100	64.5	17,390	64.5	2250	70.0	87.0	69.3
					80.0	91.5	67.6
					90.0	95.8	66.0
					95.0	97.9	65.0
					100.0	100.0	64.5

10.9 Utilizando los anteriores datos de equilibrio y los datos de entalpia de la página 444, resuélvase el Problema 8.26 por el método de Ponchon.

10.10 Cien libras-mol por hora de una mezcla de 60 moles % de metano1 en agua a 30°C y 1 atm han de separarse por destilación, a la misma presión, en un destilado con 98 moles % de metano1 y un producto de colas con 96 moles % de agua. El condensador

de cabeza producirá un líquido subenfriado a 40°C. Determínese por el método de Ponchon:

(a) El reflujo externo mínimo, en moles por mol de destilado.
(b) El número de etapas teóricas que se requieren a reflujo total.
(c) El número de etapas teóricas que se requieren para un reflujo externo frío de 1,3 veces el valor mínimo.
(d) La relación de reflujo interno, en libras-mol por hora, en la etapa superior, la etapa situada por encima de la etapa de alimentación, la etapa situada por debajo de la etapa de alimentación, y la etapa de cola.
(e) Los servicios, en Btu por hora, del condensador y el calderín.
(f) Las temperaturas de la etapa superior y la etapa de alimentación.
(g) Los apartados (c) a (f) si se coloca un interbullidor sobre la segunda etapa desde las colas, con un servicio igual a la mitad del calculado para el calderín del apartado (e).

Entalpía del liquido, Btu/lb-mol de disolución

	Temperatura, °C										
Moles% MeOH	0	10	20	30	40	50	60	70	60	90	100
0	0	324	648	972	12%	1620	1944	2268	2592	2916	3240
5	-180	167	533	887	1235	1592	1933	2291	2646	2997	
10	-297	50	432	810	1181	1564	1922	2300	2673		
15	-373	-18	364	751	1145	1548	1915	2304	2686		
20	-410	-58	328	718	1129	1541	1908	2304	2693		
25	-428	-76	310	706	1123	1527	1901	2304			
30	-427	-79	308	704	1120	1537	1901	2304			
40	-410	-65	320	713	1123	1543	1910	2304			
50	-380	-36	340	731	1138	1557	1930	2318			
60	-335	7	380	765	1174	1577	1953	2345			
70	-279	63	434	812	1220	1600	1985				
80	-209	130	495	869	1260	1638	2016				
90	-121	211	562	940	1310	1678	2048				
100	0	333	675	1022	1375	1733	2092				

(h) Los apartados (c) a (f) para una velocidad de vaporización de 1,3 veces el valor mínimo si se introduce un intercondensador sobre la tercera etapa desde la parte superior con un servicio igual a la mitad del condensador del apartado (e). Los datos de equilibrio y entalpía se dan en el Problema 10.9.

10.11 Una mezcla equimolar de propileno y I-buteno, en las condiciones del punto de burbuja, ha de destilarse a 200 psia (1,379 MPa) para obtener productos con una pureza de 95 moles % utilizando una columna equipada con un ebullidor y un condensador parciales.

(a) Constrúyanse los diagramas y-x y H-y-x utilizando el método de la Sección 4.7.
(b) Determínese, tanto por el método de McCabe-Thiele como por el de Ponchon-Savarit, el número de etapas teóricas que se requieren para una relación de reflujo externo de 1,3 veces el valor mínimo.

10.12 Una mezcla de etano y propano ha de separarse por destilación a 475 psia. Explíquese con detalle como se puede aplicar una serie de cálculos de flash isotérmico, utilizando la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, para calcular los diagramas y-x y H-y-x, y aplicar así el método de Ponchon-Savarit para determinar el reflujo y las etapas que se requieren.

10.13 Cien kmol por hora de una mezcla, en el punto de burbuja, de 30 moles % de acetona (1), en agua (2) han de destilarse a 1 atm para obtener productos de 90 moles % de acetona y 95 moles % de agua, utilizando una columna con un ebullidor y un condensador parciales. Las constantes de van Laar para esta presión (E. Hale et al., *Vapour-Liquid Equilibrium Data at Normal Pressures,* Pergammon Press, Oxford, 1968) son $A_{12} = 2{,}095$ y $A_{21} = 1{,}419$.

(a) Constrúyanse los diagramas y-x y H-y-x a 1 atm.
(b) Utilícese el método de Ponchon-Savarit para determinar las etapas de equilibrio que se requieren para una relación de reflujo externo de 1,5 veces el valor mínimo.

10.14 Una alimentación a 21,1°C, 101 kPa (70°F, 1 atm), que contiene 50% en peso de etanol en agua, se trata en una columna de agotamiento con el fin de obtener un producto de colas que contenga 1% en peso de etanol. El vapor que sale por la parte superior se retira como producto de cabeza.

Temperatura de saturación, °F	Concentración de etanol: Fracción de masa en el líquido	Concentración de etanol: Fracción de masa en el vapor	Entalpía de mezcla Btu/lb: Líquido	Entalpía de mezcla Btu/lb: Vapor
212	0	0	180.1	1150
208.5	0.020	0.192		
204.8	0.040	0.325		
203.4	0.050	0.377	169.3	1115
197.2	0.100	0.527	159.8	1072
189.2	0.200	0.656	144.3	1012.5
18'4.4	0.300	0.713	135.0	943
179.6	0.500	0.771	122.9	804
177.8	0.600	0.794	117.5	734
176.2	0.700	0.822	111.1	664
174.3	0.800	0.858	103.8	5 %
174.0	0.820	0.868		
173.4	0.860	0.888		
173.0	0.900	0.912	96.6	526
173.0	1.000	0.978	89.0	457.5

Nora: Estados de referencia de entalpía = líquidos puros a 32 °F

(a) ¿Cuál es el calor mínimo requerido en el ebullidor, por libra de colas, para efectuar la separación?
(b) ¿Cuál es la composición del vapor destilado del apartado (a)?
(c) Si V/B en el ebullidor es 1,5 veces el valor mínimo y la eficacia de Murphree de los platos (basada en composiciones del vapor) es del 70%, ¿cuántos platos se necesitan para la separación?

A continuación se dan los datos de equilibrio para este sistema a 1 atm.

10.15 Una mezcla equimolar de ácido acético y agua ha de separarse en un destilado con 90 moles % de agua y unas colas con 20 moles % de agua, utilizando una columna de platos con un ebullidor y un condensador parciales. Determínese el reflujo mínimo y, utilizando un reflujo L/D 1,5 el valor mínimo, calcúlense los platos teóricos. Supónganse relaciones lineales para H-y-x, que la operación se realiza a 1 atm y que la alimentación se introduce en el plato óptimo.

Si la eficacia de Murphree es del 85%, ¿cuántas etapas teóricas se necesitan?

Datos de equilibrio (fracción molar de agua)

y	0.17	0.3	0.42	0.53	0.63	0.12	0.79	0.86	0.93
x	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9

Notas: Ácido acético: Líquido C_p = 31,4 Btu/lb-mol . °F (1,31 X 10^{-5} J/kmol . °K). En el punto de ebullición, calor de vap. = 10 430 Btu/lb-mol (2,42 X 10^7 J/kmol). Agua: Líquido C_p = 18,0 Btu/lb-mol . °F (7,53 X 10^4 J/kmol . °K). En el punto de ebullición, calor de vap. = 17 500 Btu/lb-mol (4,07 X 10^7 J/kmol)

10.16 Una mezcla equimolar de benceno y tolueno ha de destilarse en una columna a la presión atmosférica. La alimentación se introduce, como vapor saturado, en el plato óptimo. El destilado ha de contener 98 moles % de benceno, mientras que las colas contendrán 2 moles % de benceno. Utilizando el método de Ponchon y los datos que se dan más abajo [*Ind. Eng. Chem.*, 39, 752 (1947)], calcúlese:

(a) La relación de reflujo mínima (L/D).
(b) El número de platos teóricos que se necesitan, así como los flujos de calor en el calderín y el condensador si se utiliza una relación de reflujo L/V = 0,80.
(c) Suponiendo que la eficacia global de los platos es del 65%, ¿en qué plato real deberá de introducirse la alimentación?

10.17 Una corriente que contiene 35% en peso de acetona en agua ha de someterse a extracción a 25°C en una columna en contracorriente, con reflujo de extracto y refinado, para obtener un refinado que contenga 12% de acetona y un extracto con 55% de acetona. Como disolvente se utilizará 1,1,2-tricloroetano, que se retirará en el separador de disolvente dando lugar a un producto exento de disolvente. El reflujo de refinado está saturado. Determínese:

(a) El numero mínimo de etapas.
(b) Las relaciones de reflujo mínimas.

Datos de entalpía (1 atm, 101 kPa)

Composición, fracción molar de benceno		Entalpía, Btu/mol-lb	
x	*y*	Líquido saturado	Vapor saturado
0	0.00	8,075	21,885
0.1	0.21	7,620	21,465
0.2	0.38	7,180	21,095
0.3	0.51	6,785	20,725
0.4	0.62	6,460	20,355
0.5	0.72	6,165	19,980
0.6	0.79	5,890	19,610
0.7	0.85	5,630	19,240
0.8	0.91	5.380	18,865
0.9	0.96	5,135	18,500
1.0	1.00	4,900	18,130

Sistema acetona-agua-1, 1, 2-tricloroetano a 25 ° C; composiciones de las fases saturadas [*Ind. Eng. Chem.*, 38, 817 (1946)]

	Acetona, fracción en peso	Agua, fracción en peso	Tricloroetano fracción en peso
	0.60	0.13	0.27
	0.50	0.04	0.46
	0.40	0.03	0.57
Extracto	0.30	0.02	0.68
	0.20	0.015	0.785
	0.10	0.01	0.89
	0.55	0.35	0.10
	0.50	0.43	0.07
	0.40	0.57	0.03
Refinado	0.30	0.68	0.02
	0.20	0.79	0.01
	0.10	0.895	0.005

Datos de rectas de reparto

Refinado, fracción en peso de acetona	Extracto, fracción en peso de acetona
0.44	0.56
0.29	0.40
0.12	0.18

Nota: Este problema se resuelve más fácilmente utilizando las técnicas del Capítulo ll.

(c) El número de etapas para un reflujo de extracto doble que el reflujo mínimo.

Repítase el problema utilizando una alimentación que contiene 50% en peso de acetona. ¿Cuál es el reflujo conveniente en este caso? La alimentación entra en la etapa óptima.

10.18 Una mezcla que contiene 50% en peso de n-heptano y 50% en peso de metilciclohexano (MCH) ha de separarse por extracción líquido-líquido en un producto de 92,5% en peso de metilciclohexano y otro de 7,5% en peso de metilciclohexano. Como disolvente se utilizará anilina.

(a) ¿Cuál es el número mínimo de etapas teóricas necesarias para efectuar esta separación?
(b) ¿Cuál es la mínima relación de reflujo de extracto?
(c) Si la relación de reflujo es 7,0, ¿cuántos contactos teóricos se necesitarán?

Datos de equilibrio líquido-líquido para el sistema n-heptano-metilcilohexano-anilina a 25 °C y 1 atm (101 kPa)

Capa de hidrocarburo		Capa de disolvente	
Peso% de MCH, exento de disolvente	Libras de anilina/ libras de mezcla, exenta de disolvente	Peso% de MCH, exento de disolvente	Libras de anilina/ libras de mezcla exenta de disolvente
0.0	0.0799	*0.0*	15.12
9.9	0.0836	11.8	13.72
20.2	0.087	33.8	11.5
23.9	0.0894	37.0	11.34
36.9	0.094	50.6	9.98
44.5	0.0952	60.0	9.0
50.5	0.0989	67.3	8.09
66.0	0.1062	76.7	6.83
74.6	0.1111	84.3	6.45
79.1	0.1135	88.8	6.0
82.1	0.116	90.4	5.9
93.9	0.1272	96.2	5.17
100.0	0.135	100.0	4.92

(c) El número de etapas para un reflujo de extracto doble que el reflujo mínimo.

Repítase el problema utilizando una alimentación que contiene 50% en peso de acetona. ¿Cuál es el reflujo conveniente en este caso? La alimentación entra en la etapa óptima.

10.18 Una mezcla que contiene 50% en peso de n-heptano y 50% en peso de metilciclohexano (MCH) ha de separarse por extracción líquido-líquido en un producto de 92,5% en peso de metilciclohexano y otro de 7,5% en peso de metilciclohexano. Como disolvente se utilizará anilina.

(a) ¿Cuál es el numero mínimo de etapas teóricas necesarias para efectuar esta separación?
(b) ¿Cuál es la mínima relación de reflujo de extracto'?
(c) Si la relación de reflujo es 7,0, ¿cuántos contactos teóricos se necesitarán?

Datos de equilibrio líquido-líquido para el sistema *n*-heptano-metilcilohexano-anilina a 25 °C y 1 atm (101 kPa)

Capa de hidrocarburo		Capa de disolvente	
Peso% de MCH, exento de disolvente	Libras de anilina/ libras de mezcla, exenta de disolvente	Peso% de MCH, exento de disolvente	Libras de anilina/ libras de mezcla exenta de disolvente
0.0	*0.0799*	*0.0*	15.12
9.9	0.0836	11.8	13.72
20.2	0.087	33.8	11.5
23.9	0.0894	37.0	ll.34
36.9	0.094	50.6	9.98
44.5	0.0952	60.0	9.0
50.5	0.0989	67.3	8.09
66.0	0.1062	76.7	663
74.6	0.1111	84.3	6.45
79.7	0.1135	88.8	6.0
82.1	0.116	90.4	5.9
93.9	0.1272	96.2	5.17
100.0	0.135	100.0	4.92

11

CÁLCULOS DE EXTRACCIÓN EN DIAGRAMAS TRIANGULARES

La representación del equilibrio (líquido-líquido) de un sistema ternario isotérmico mediante una expresión matemática sencilla es casi imposible, y en tal caso la mejor representación es una gráfica empleando coordenadas triangulares.

T. G. Hunter y
A. W. Nash, 1934

Los diagramas triangulares del equilibrio entre fases introducidos en la Sección 3.10 se utilizan con gran frecuencia para los cálculos de extracción en etapa múltiple de sistemas ternarios. El diagrama del triángulo equilátero fue introducido por Hunter y Nash,[1] y la posterior extensión a diagramas del triángulo rectángulo fue propuesta por Kinney.[2] En este capítulo se estudia su utilización en el diseño de contactores en contracorriente. En general no son tan convenientes como los diagramas de Ponchon, ya que pasando de unas pocas etapas las representaciones resultan algo confusas. Sin embargo, para diagramas de equilibrio altamente inmiscibles de la Clase I no pueden aplicarse las construcciones de Ponchon.

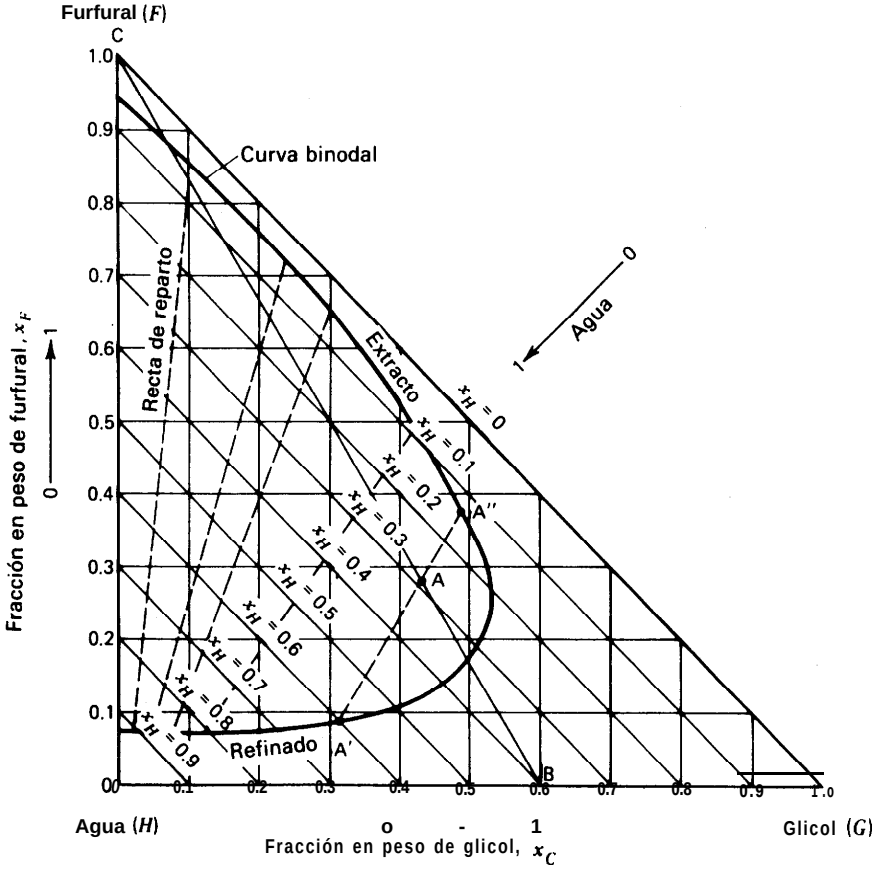


Figura 11.1 Diagrama triangular para furfural-etilenglicol-agua.

11.1 Diagramas del triángulo rectángulo

En la Fig. ll. 1, los ejes horizontal, vertical y diagonal representan fracciones en peso de glicol (G), furfural (F) y agua (H), respectivamente, Puesto que sólo hay dos variables independientes de composición, un punto cualquiera, tal como el A, se puede localizar si se especifican dos composiciones $(x_G = 0{,}43, x_F = 0{,}28)$. El punto A cae dentro de la región de dos fases; por tanto, en el equilibrio la mezcla se separa en dos corrientes A' y A'' cuyas composiciones están fijadas por la intersección de la recta de reparto con la envolvente de fases. El extracto *A" es* más rico en glicol (el soluto) y en furfural (el disolvente).

Balances de materia

En la etapa n de la Fig. ll .2, las corrientes V y L reciben el nombre de ***flujo superior*** y ***flujo inferior.*** Un balance para uno cualquiera de los tres componentes es

$$L_{n-1}x_{n-1} + V_{n+1}y_{n+1} = V_n y_n + L_n x_n \qquad (11\text{-}1)$$

donde y y x son las fracciones en peso del flujo superior y el flujo inferior, respectivamente. A continuación, y y x se referirán solamente al soluto.

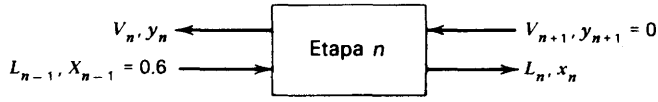


Figura ll.2 **Una etapa ideal.**

El proceso de mezcla de la Fig. ll.2 puede verse en la Fig. ll. 1. Supóngase una corriente de alimentación L_{n-1}, que contiene 60% en peso de glicol en agua, $(x_{n-1} = 0{,}6$, punto B), se mezcla con disolvente puro (V_{n+1}, punto C) en la relación de 2,61 kg por kg de disolvente; por tanto, $\overline{AC/AB}$ = alimentación/disolvente = 2,61. La mezcla que resulta se escinde en una fase de extracto A" y una fase de refinado A' en equilibrio, donde A" corresponde a 48% de G y A' a 32% de G.

Balances globales a la columna

La Fig. ll .3*a* representa una parte de una cascada para la cual están especificadas las composiciones extremas saturadas de glicol (soluto) $x_{n+1} = 0{,}35$; $x_W = 0{,}05$ e $y_W = 0$ (disolvente puro). La relación de disolvente a alimentación es 0,56; o sea, $(V_W/L_{n+1} = 100/180)$.

Para aplicar un balance global se define el punto de mezcla M,

$$\mathrm{M} = V_W + L_{n+1} = V_n + L_W \qquad (11\text{-}2)$$

Puesto que se conocen las composiciones de V_W y L_{n+1} y sus relaciones en peso, el punto M se puede localizar por la regla de la palanca descrita en la Sección 3.10. El punto de la Fig. ll .4 correspondiente a la relación disolvente/alimentación = 0,56 es M_1, y el punto de intersección de una línea que pasa por M_1 y L_W con el extracto saturado define V_n para $y_n = 0{,}33$, toda vez que M, V_n y L_W han de estar situados sobre una misma recta. Quedan así establecidas las composiciones de todas las corrientes.

Analogías de las secciones de agotamiento y enriquecimiento

Al igual que en el análisis del diagrama de Ponchon, se utiliza nuevamente el con-

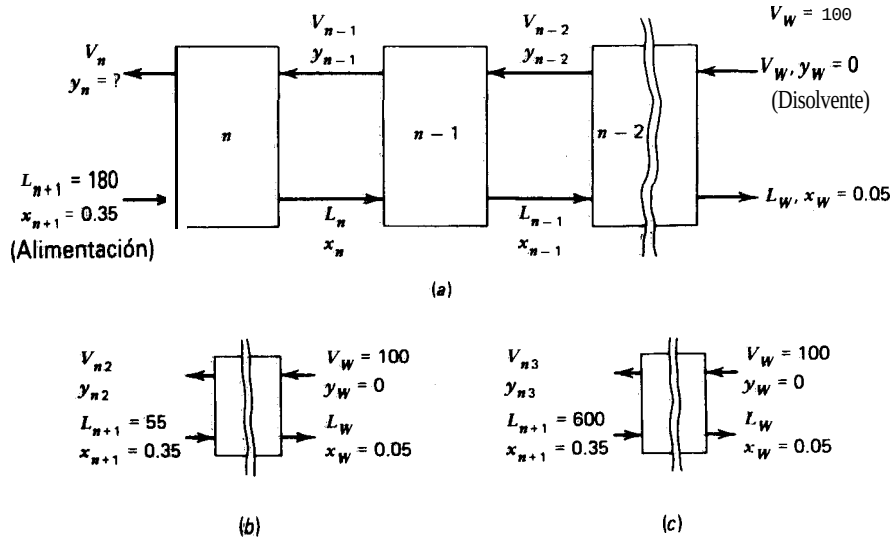


Figura 11.3 Contactor de múltiple etapa en contracorriente.

cepto de un punto be diferencia P del flujo neto, que es el final de la línea de operación que señala la localización de dos corrientes que se cruzan. En la Fig. 11.3*a*,

$$\mathbf{P} = V_n - L_{n+1} = V_{n-1} - L_n = V_{n-2} - L_{n-1} = \ldots \tag{11-3}$$

De acuerdo con esta nomenclatura, el contactor de la Fig. ll .3 funciona como una sección de enriquecimiento si $V > L$, o como una sección de agotamiento si $L > V$.

Caso 1. Sección de enriquecimiento. Punto de diferencia P_1: en la Fig. 11.3*b* la relación disolvente a alimentación viene dada por $V_W/L_{n+1} = 100/55 = 1{,}82$, y xw = 0,05, $x_{n+1} = 0{,}35$. Esto permite localizar el punto M_2 por aplicación de la regla de la palanca. A partir de L_W, una recta que pasa por M_2 localiza V_{n2} con la composición final $y_{n2} = 0{,}14$. L_W y V_{n2} se pueden obtener aplicando la regla de la palanca o mediante balances de materia.

Balance total: $L_W + V_n = 155$

Balance de furfural: $(0)(100) + (0{,}35)(55) = 0{,}05\,L_W = 0{,}14 V_n$

Resolviendo,

$$V_n = 128 \qquad L_W = 27$$

De acuerdo con (1 1-3), el punto P_1 del flujo neto de la Fig. ll .4 se localiza en 'la intersección de las líneas del balance de materia, que son prolongaciones de las 'líneas trazadas desde L_W hasta V_W y desde L_{n+1} hasta V_{n+2}.

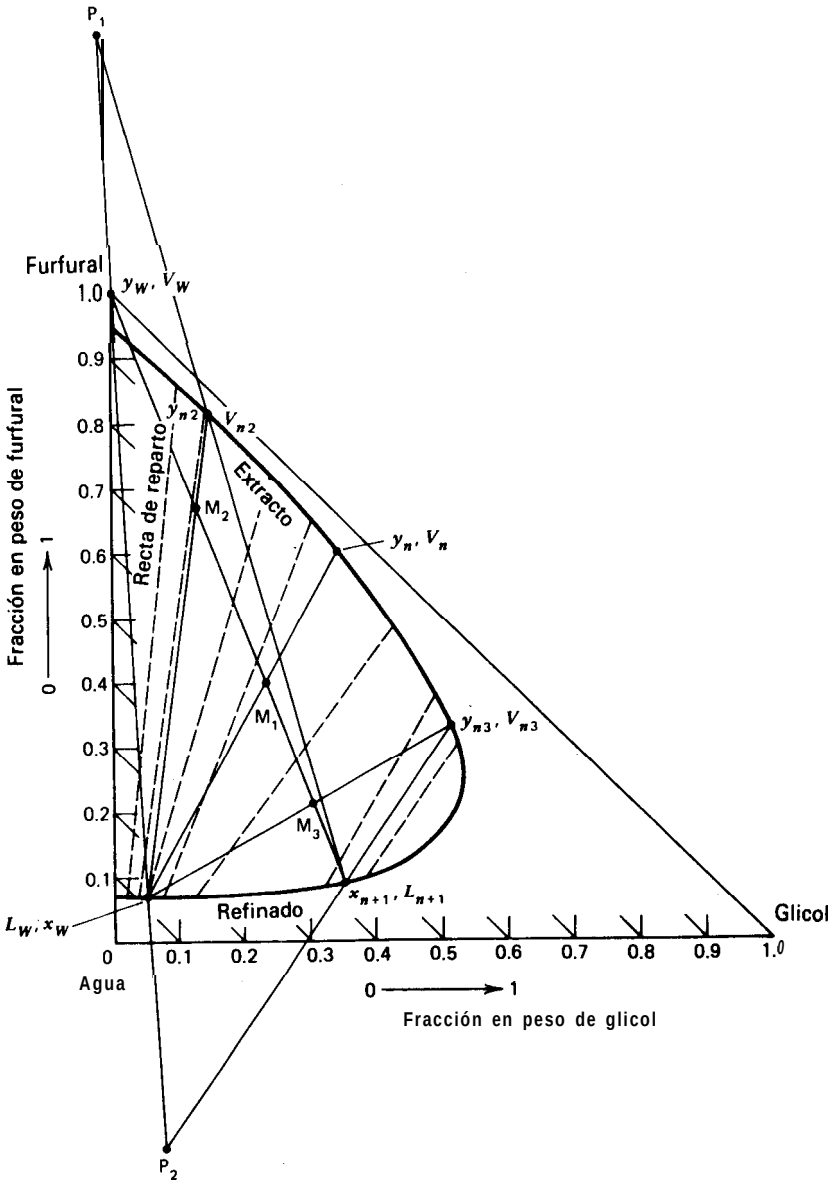


Figura II.4 Diagrama triangular para furfural-etilenglicol-agua.

***Caso 2. Sección de** agotamiento.* Punto de diferencia P_2: si, como se muestra en la Fig. 11.3*c*, la relación de disolvente a alimentación es 100/600, el punto de mezcla en la Fig. ll.4 es M_3, y se puede localizar y_{n3}. Mediante un balance de materia, V_{n3} = 380 y L_W = 320. A partir de (1 l-3) se fija el punto de flujo neto en P_2 por intersección de las dos líneas del balance de materia. Obsérvese que, por definición, ésta es una sección de agotamiento ya que $L > V$.

Trazado de etapas

El trazado de etapas en una cascada en contracorriente implica el uso alternativo de líneas de equilibrio y del balance de materia. En el caso 1, Fig. ll .3*b*, el punto de diferencia está en P_1 de la Fig. 11.4, y las composiciones finales de soluto son $x_{n+1} = 0{,}35$, $y_{n2} = 0{,}14$, $x_W = 0{,}05$ e $y_W = 0$. Si se comienza en la parte superior de la columna, estamos sobre la línea de operación $\overline{P_1 x_{n+1}}$. Nos movemos entonces hacia **abajo** hasta la etapa n a lo largo de la recta de reparto de equilibrio que pasa por y_{n2}. Se requiere menos de una etapa para alcanzar x_W, puesto que el refinado en equilibrio con una fase de extracto de $y_{n2} = 0{,}14$ es $x_W = 0{,}04$, estando estas composiciones expresadas en fracción en peso de soluto.

Número mínimo de etapas

El número mínimo de etapas en destilación corresponde a reflujo total cuando $L = V$, las composiciones de las fases que se cruzan son iguales y la cantidad de calor comunicada por kilogramo de destilado es infinita. Para la configuración sencilla de la Fig. 11.3*a*, debido a que no hay reflujo, la condición de número mínimo de etapas corresponde a una relación V_n/L_{n+1} (disolvente/alimentación) infinita. Por tanto, el punto de mezcla M está situado en el vértice del disolvente puro, siempre que dicho vértice esté en la región de dos fases. De no ser así, nos acercaremos cuanto sea posible al vértice.

Número infinito de etapas

El caso 2 de las Figs. 11.3*c* y ll .4 (punto de diferencia P_2) corresponde a un punto de corte en el plato n, puesto que coinciden una recta de reparto de equilibrio y una línea de operación a lo largo de $\overline{P_2 x_{n+1} y_{n3}}$. Si se utiliza menos disolvente, el punto M_3 desciende, P_2 asciende, y el contactor no puede operar.

Una situación análoga existe para la cantidad mínima de disolvente y número máximo de etapas para el caso $V > L$ en la sección **de** enriquecimiento. En este caso el punto de flujo neto P_1 tendría que bajar hasta encontrar coincidencia de una línea de operación con una línea de equilibrio, de tal forma que ya no se producen ulteriores cambios de composición al adicionar más etapas.

11.2 Diagramas del triángulo equilátero

Los cálculos de extracción en contracorriente se realizan fácilmente utilizando dia-

gramas de fases en equilibrio en un triángulo equilátero, sin intervención de nuevos principios básicos. En la Fig. ll .5 se presenta la solución del Caso 1 de la Fig. ll .3*b*.

El punto y_{n2} se obtiene dividiendo la línea comprendida entre $y_W = 0$, $x_{n+1} = 0{,}35$ en la sección $\overline{Mx_{n+1}}/\overline{My_W} = V_W/L_{n+1} = 1{,}82$, y localizando y_{n2} en la intersección de la recta de reparto Mx_W con la línea de la fase de extracto saturado. El punto de diferencia P está en la intersección de las lineas del balance de materia que pasan por $\overline{x_{n+1}y_{n2}}$ y $x_W y_W$.

Como puede observarse, la separación se puede realizar con una sola etapa.

ll .3 Reflujo de extracto y de refinado

La cascada de extracción de la Fig. Il.6 tiene ambos reflujos de extracto y de refinado. El reflujo de refinado no se obtiene a través de una unidad de recuperación de disolvente ya que en cualquier caso se necesitaría introducir disolvente adicional. Sin embargo, sí es preciso retirar disolvente en el reflujo de extracto.

Wehner[3] y Skelland[4] han considerado que el reflujo de refinado apenas tiene interés. Puesto que se devuelve como reflujo el refinado original más el disolvente

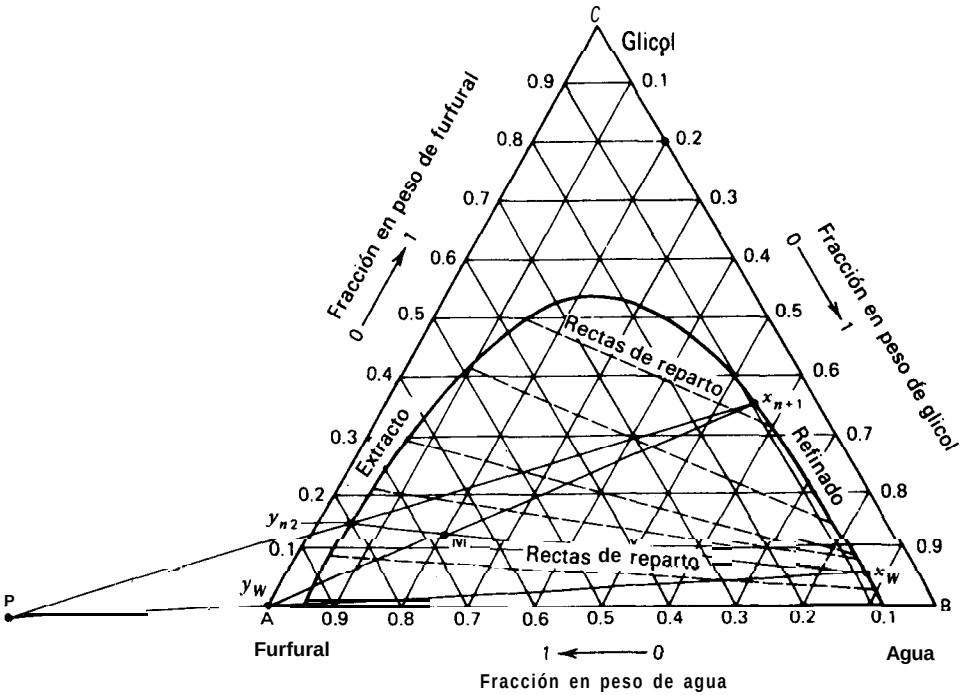


Figura 11.5 Diagrama de equilibrio, en el triángulo equilátero, del sistema furfural-etilenglicol-agua. T = 25°C. P = 101 kPa.

extra, solamente se afecta a la cantidad de materia pero no a las composiciones.

El análisis de una situación compleja como ésta puede realizarse mediante aplicaciones relativamente sencillas de la metodología ya expuesta. Sin embargo, los resultados dependen críticamente del diagrama de fases en equilibrio y es muy difícil sacar conclusiones generales con respecto al efecto (y aún sobre la posibilidad) del empleo de reflujo. Lo más frecuente es que los parámetros de la columna estén determinados por la necesidad de operar en una región en la que las fases se separan rápidamente y las posibilidades de emulsificación y formación de espuma sean mínimas.

Algunos de estos factores se consideran más adelante en el Ejemplo ll. 1, que pone de manifiesto los beneficios (o no) de la utilización de reflujo en la extracción de acetona a partir de acetato de etilo con agua. Primeramente se investigará el efecto de las relaciones de disolvente sobre el requerimiento de etapas en una cascada sencilla en contracorriente, y después el efecto del reflujo de extracto y de refinado sobre el mismo sistema. Los datos (a 30°C y 101 kPa) están tomados de Venkataratnam y Rao,[5] y algunas partes de este análisis están tomadas por Sawistowski y Smith.[6] Para este tipo de análisis con frecuencia resulta mas conveniente el empleo de un triángulo rectángulo en vez del equilátero, debido a que las escalas se pueden ampliar o reducir fácilmente para facilitar la construcción. Otra alternativa consiste en pasar los datos de equilibrio y las lineas de operación a un diagrama x-y de McCabe-Thiele, y trazar en él las etapas. En este problema se requieren pocas etapas, de forma que se puede utilizar un diagrama del triángulo equilátero.

Ejemplo ll .l (a) Calcúlese la relación en peso de agua (S) a alimentación que se requiere para reducir la concentración de acetona (A) en una mezcla de alimentación que contiene 30% en peso de acetona (A) y 70% en peso de acetato de etilo (E) hasta un 5% en peso de acetona (exenta de agua) en función del número de etapas de la cascada en contracorriente que se muestra en la Fig. ll.7 (b) Examínense las ventajas, si es que tiene alguna, de utilizar reflujo de extracto.

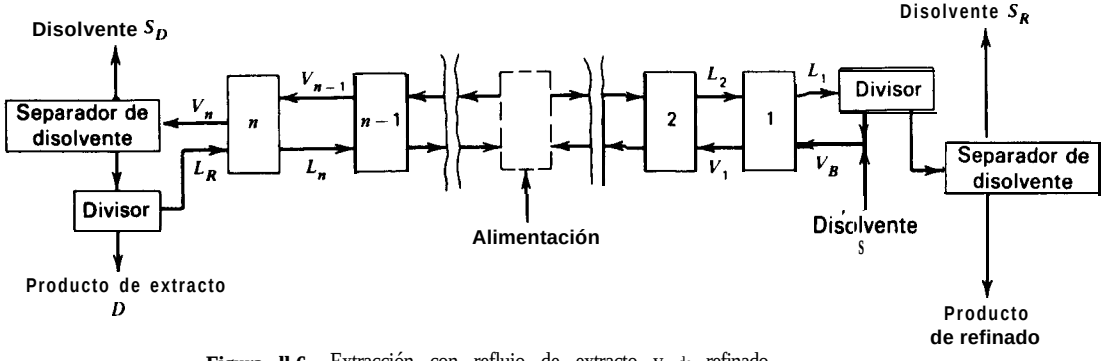


Figura ll.6 Extracción con reflujo de extracto y de refinado.

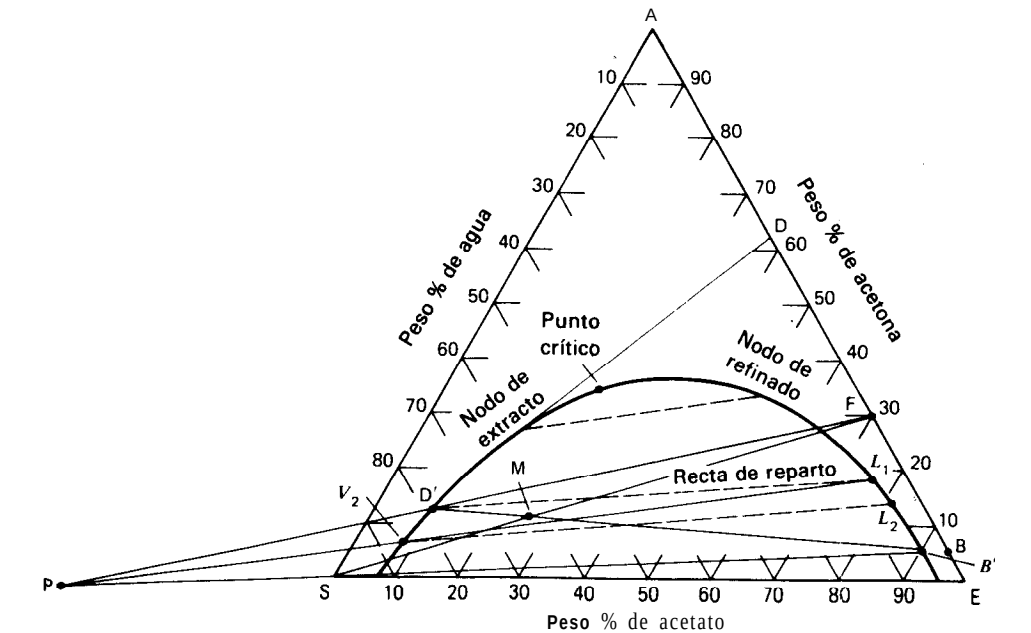
Solución. (a) Antes de estudiar las relaciones máxima y mínima disolvente/alimentación, lo cual ocurre, respectivamente, para el mínimo y máximo número de etapas, vamos a obtener la solución para $S/F = 1{,}5$.

En la Fig. 11.7 la alimentación está en F y el producto refinado exento de agua está en B. El refinado saturado está localizado en B' en la intersección de la curva del refinado saturado y la línea que une B con el vértice S de 100% de agua.

La composición del extracto saturado D' se obtiene aplicando un balance de materia al extractor,

$$S + F = D' + B' = M \tag{11-4}$$

Puesto que la relación $S/F = 1{,}5$, se puede localizar el punto M de tal forma que $\overline{FM}/\overline{MS} = 1{,}5$. También una recta debe de pasar por D', B' y M. Por tanto, se puede localizar D' prolongando $B'M$ hasta la curva del extracto.



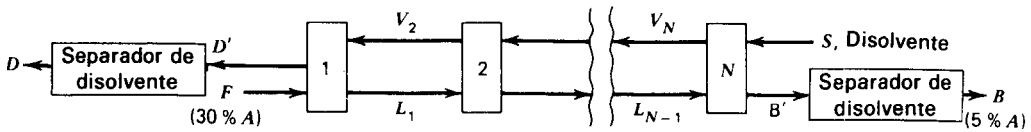


Figura 11.7 Cascada sencilla, $S/F = 1{,}5$.

El punto de diferencia del flujo neto es $P = S - B' = D' - F$, y está localizado en la intersección de las prolongaciones de las líneas FD' y B'S.

El trazado de etapas no presenta problema. Partiendo de D' se sigue una recta de reparto hasta L_1. Después se localiza V_2 a partir de la intersección de la línea de operación L_1P con la curva del extracto. Las demás etapas se trazan de la misma forma siguiendo alternativamente rectas de reparto y líneas de operación. Para mayor claridad solamente se muestra la primera etapa. Las etapas que se requieren son tres.

Número mínimo de etapas. De acuerdo con (11-4) el punto de mezcla M debe estar situado sobre una línea que une S con F, de tal forma que $\overline{FM}/\overline{MS} = S/F$. Puesto que el número mínimo de etapas se corresponde con el máximo flujo de disolvente, nos desplazaremos lo máximo posible hacia S. En la Fig. 11.8, el punto $M_{max} = D'_{max}$, situado sobre la curva del extracto, representa el punto de máxima adición posible de disolvente. Si se añade más disolvente ya no hay dos fases. El punto de diferencia P_{max} también está en $M_{max} = D'_{max}$ puesto que es la intersección de $\overline{D'B'}$ con $\overline{FS}$ La línea D'B' coincide, casualmente, con una recta de reparto de forma que solamente se necesita una etapa. Obsérvese que esto representa una situación hipotética puesto que la separación de disolvente de D' da lugar a un producto que tiene la composición $x_D = 0{,}3$, $B'M_{max}/D'M_{max} = \infty$ y B' es esencialmente cero.

Número infinito de etapas (disolvente mínimo). Cuando una línea de operación coincide con una recta de reparto, las composiciones de las sucesivas corrientes de extracto y refinado permanecen constantes y nos encontramos ante un *punto o zona de contacto.* En la Fig. 11.8, el punto D'_{min} se ha seleccionado de tal forma que la línea de operación que pasa por D'_{min} y F coincide con una recta de reparto que pasa por D'_{min} y L_1. Esto da lugar a una zona de contacto para el extremo de alimentación (cabeza) del extractor. No siempre esto corresponde al punto de disolvente mínimo; el contacto podría presentarse en otras localizaciones del extractor, lo cual resulta fácilmente advertible a partir del diagrama. El punto de mezcla M_{min} se localiza, como antes, por la intersección de $\overline{B'_{min}D'_{min}}$ y $\overline{SF}$ de forma que $S_{min}/F = 0{,}76$.

En la Tabla 11.1 se resumen los cálculos para otras relaciones S/F.

Tabla 11.1 Resultados del Ejemplo 11.1 (a)

Cascada en contracorriente (sin reflujo)	S/F (relación disolvente/alimentación)	0.76	1.5	3	8.46
	N (etapas)	∞	3	1.9	1
	x_D (acetona, peso%)	65	62	48	30

(b) La concentración máxima posible de acetona en el extracto libre de disolvente es 65% en peso, correspondiente a la relación mínima de disolvente $S/F = 0{,}76$. Puesto que para un valor de S/F de 1,5 resulta un producto con 62% en peso de acetona, el ernpleo de reflujo de extracto no resulta atractivo para obtener un producto más puro, habida cuenta del diagrama de equilibrio de fases y la alimentación en este ejemplo. Sin embargo, con el fin de ilustrar la técnica, se realizan los cálculos para reflujo de extracto.

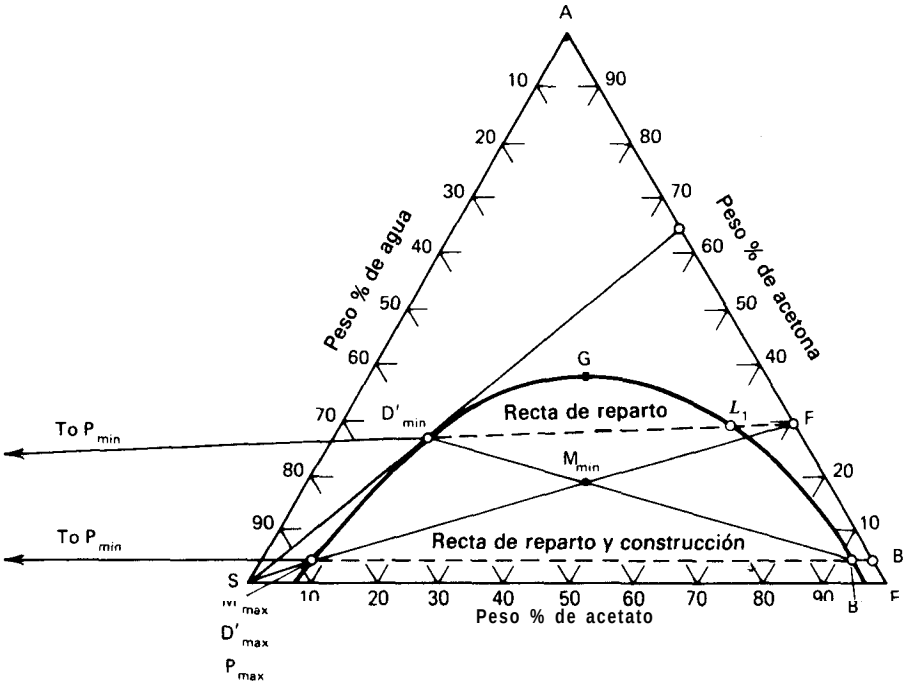


Figura 11.8 Cascada simple; *S/F* mínimo y máximo.

Para el caso de una cascada sencilla en contracorriente, el punto de contacto del extracto está en 58% en peso de agua, 27% en peso de *A* y 15% en peso de *E,* tal como se representa por D'_{min} en la Fig. 11.8. Si hay etapas por encima de la alimentación, como en la cascada con reflujo de la Fig. 11.9, es posible reducir el contenido de agua hasta teóricamente un 32% en peso (punto G de la Fig. ll .8). Sin embargo, el producto libre de disolvente no sería tan rico en acetato (53% en peso).

Supóngase que en otra parte del proceso se necesita un extracto saturado que contenga 50% en peso de agua, según se representa por el punto D' de la Fig. 11.9. La configuración es la de la Fig. ll .6 pero sin reflujo de refinado y con separación del producto antes de la separación del disolvente. La relación *S/F* se toma como 1,5 y el refinado (libre de agua) contiene nuevamente 5% en peso de acetona en el punto B.

Puesto que existen ambas secciones de agotamiento y enriquecimiento, hay dos puntos de flujo neto, P' y P", por encima y por debajo de la etapa de alimentación, respectivamente.

Primeramente se localiza el punto de mezcla M = F + S con $S/F = 1{,}5$. Por otra parte, puesto que $M = S_D + D' + B'$ y $P' = V_n - L_R = D' + S_D$ se localiza P' teniendo en cuenta que $P' = M - B' = V_n - L_R = V_{n-1} - L_n$.

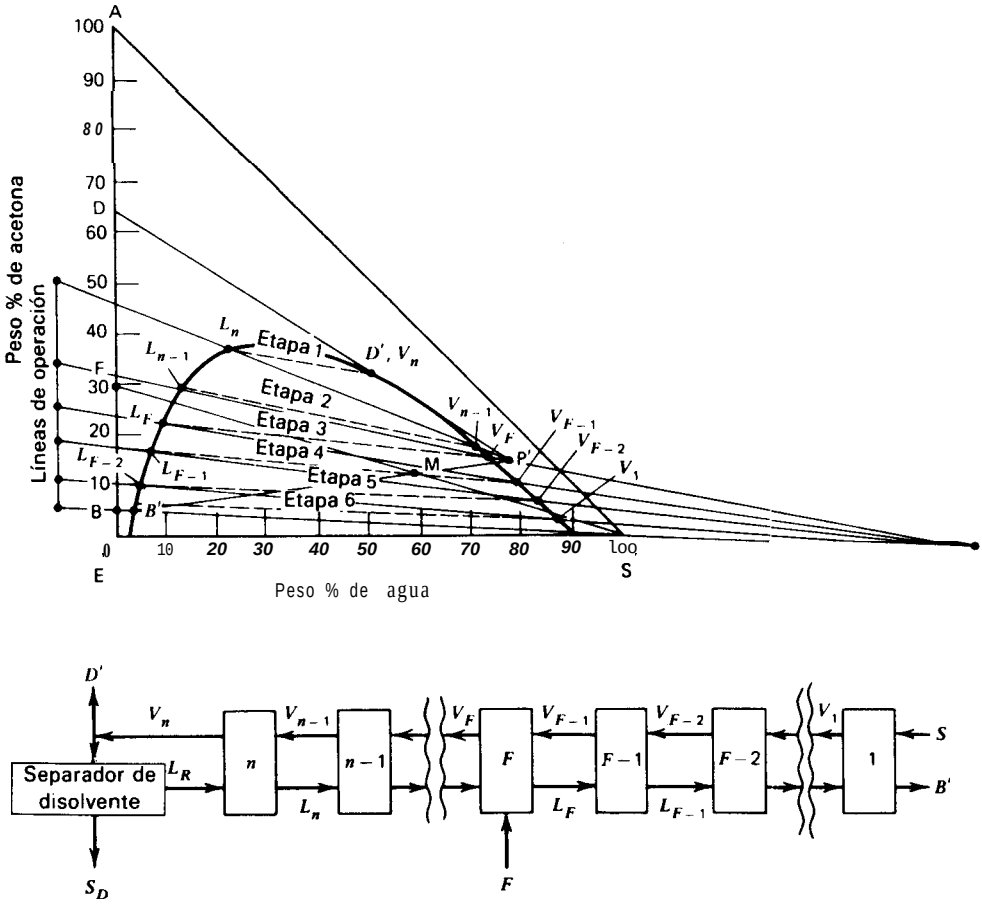


Figura 11.9 Reflujo de extracto para el Ejemplo 11.1.

Por tanto, P' tiene que estar situado sobre la prolongación de la línea B'M. Además, V_n tiene la misma composición que D', y L_R es simplemente D' al que se ha retirado el disolvente (punto D). Por tanto, P' en la Fig. 11.9 se localiza por la intersección de D'D con B'M.

Ahora se pueden trazar las etapas en la sección de enriquecimiento, terminando cuando se cruza la línea de alimentación $\overline{FP'}$. Hay que localizar ahora el punto P" de flujo neto de la sección de agotamiento, lo cual se realiza fácilmente puesto que P" = B' − S = F − P'.

Se requieren seis etapas, estando dos de ellas por encima de la alimentación. La relación de reflujo de extracto es $(V_n - D')/D'$ es 2,39.

Consideremos el caso de reflujo tota1 (número mínimo de etapas) para la configuración y las corrientes de alimentación de la Fig. 11.9. Con referencia a la Fig. 11. 10, los porcen-

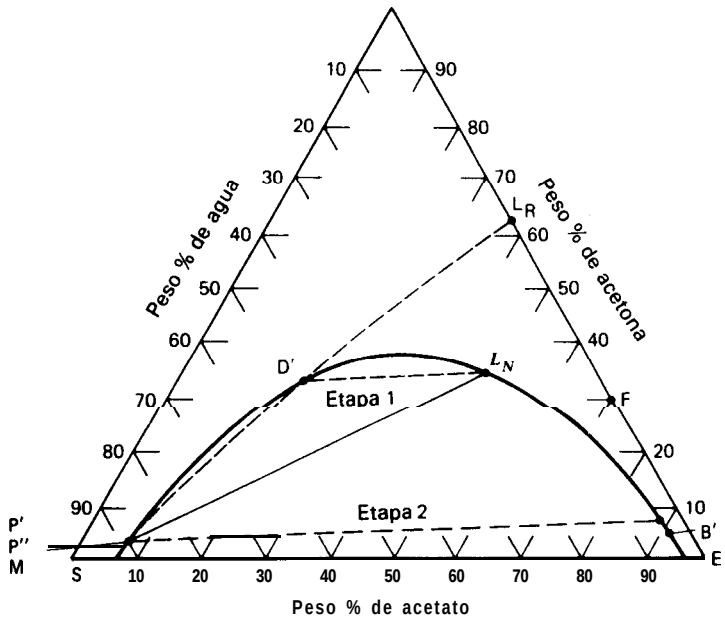


Figura 11.10 Reflujo total para el Ejemplo 11.1.

tajes en peso de acetona son $L_R = 62\%$, $F = 30\%$, $D' = 33\%$ y $B' = 4{,}9\%$. Como en el caso de la cascada sencilla de la Fig. 11.8, al aumentar la relación disolvente a alimentación el punto de mezcla M = F + S se desplaza hacia el vértice del disolvente puro. Para la máxima adición posible de disolvente, M, P' y P" están todos situados en la intersección de la línea que pasa por F y S con la curva de la fase de extracto, puesto que P' = S_D (siendo D' cero) y P" = F - P' = -P', puesto que F = 0. No se retira producto por ninguno de los extremos del aparato, no hay alimentación, y el disolvente pasa directamente a través del extractor con $S_D = S$. Se necesitan algo más de dos etapas.

Consideremos el caso de relación de reflujo mínima (número infinito de etapas). Al reducir la cantidad de disolvente, el punto M (igual a $S + F$) de la Fig. ll .9 se desplaza hacia F, y P'(igual a D' + S_D) se desplaza hacia D'. El punto P" (igual a $B' - S$) se desplaza fuera de la curva de equilibrio. La máxima distancia que se pueden desplazar los puntos M, P' y P" viene determinada por la pendiente de las rectas de reparto. La mínima relación de disolvente, que corresponde a la relación de reflujo mínima, se alcanza cuando coinciden una recta de reparto y una línea de operación. Un punto de contacto puede presentarse tanto en, la sección de enriquecimiento como en la de agotamiento de la columna, de forma que es preciso encontrar por tanteo el valor más elevado de la relación de reflujo mínima. En este ejemplo se presenta para la etapa de alimentación. La relación de reflujo mínima es 0,58 y la correspondiente relación mínima de disolvente es 0,74.

c l

Referencias bibliográficas

1. **Hunter, T. G., and A. W. Nash, *J. Soc.* Chem. *Ind.*, 53, 95T–102T (1934).**
2. **Kinney. G. F., *Ind. Eng. Chem., 34,* 1102–1104 (1942).**
3. Wehner, J. F., *AIChE J., 5, 406* (1959).
4. Skelland, A. H. P., ***Ind. Eng. Chem.*.** 53, 799–800 (1961).
5. Venkataratnam, A., and R. J. Rao, ***Chem. Eng. Sci., 7, 102-I 10 (1957).***
6. Sawistowski, H., and W. Smith, ***Mass Transfer Process Calculations.*** Interscience Publishers, Inc., New York, 1963.

Problemas

11.1 Han de separarse benceno y trimetilamina (TMA) en una columna de extracción líquido-líquido de tres etapas utilizando agua como disolvente. Si los productos de extracto y refinado exentos de disolvente han de contener 70 y 3% en peso de TMA, respectivamente, calcúlese la composición de la alimentación original y la relación de agua a alimentación utilizando un diagrama del triángulo rectángulo. No se utiliza reflujo y el disolvente es agua pura.

Composiciones de las fases saturadas para el sistema trimetilamina-agua-benceno.

Extracto, peso%			Refinado, peso%		
TMA	H20	Benceno	TMA	H_2O	Benceno
5.0	94.6	0.04	5.0	0.0	95.0
10.0	89.4	0.06	10.0	0.0	90.0
15.0	84.0	1.0	15.0	1.0	84.0
20.0	78.0	2.0	20.0	2.0	78.0
25.0	72.0	3.0	25.0	4.0	71.0
30.0	66.4	3.6	30.0	7.0	63.0
35.0	58.0	7.0	35.0	15.0	50.0
40.0	47.0	13.0	40.0	34.0	26.0

Datos de rectas de reparto

Extracto, peso% de TMA	Refinado, peso% de TMA
39.5	31.0
21.5	14.5
13.0	9.0
8.3	6.8
4.0	3.5

11.2 Mil kilogramos por hora de una disolución del 45% en peso de acetona en agua ha de extraerse a 25°C en un sistema continuo en contracorriente con 1,1,2-tricloroetano puro para obtener un refinado que contenga 10% en peso de acetona. Utilizando los datos de equilibrio del Problema 10.17, y utilizando un diagrama del triángulo rectángulo, determínese:

(a) El flujo mínimo de disolvente.
(b) El número de etapas que se requieren para un flujo de disolvente igual a 1,5 veces el valor mínimo.
(c) El flujo y la composición de las corrientes que salen de cada etapa.

11.3 El sistema docosano-difenilhexano-furfural es representativo de otros sistemas más complejos que se encuentran en el refinado de aceites lubricantes por extracción con

Datos de equilibrio [Ind. Eng. Chem., 35, 711 (1943)]
Curvas binodales del sistema docosano-difenilhexano-furfural

Peso% a 45 °C			Peso% a 80 °C		
Docosano	Difenilhexano	Furfural	Docosano	Difenilhexano	Furfural
96.0	0.0	4.0	90.3	0.0	9.7
84.0	11.0	5.0	50.5	29.5	20.0
67.0	26.0	7.0	34.2	35.8	30.0
52.5	37.5	10.0	23.8	36.2	40.0
32.6	41.4	20.0	16.2	33.8	50.0
21.3	48.7	30.0	10.7	29.3	60.0
13.2	46.8	40.0	6.9	23.1	70.0
7.7	42.3	50.0	4.6	15.4	80.0
4.4	35.6	60.0	3.0	7.0	90.0
2.6	27.4	70.0	2.2	0.0	97.8
1.5	18.5	80.0			
1.0	9.0	90.0			
0.7	0.0	99.3			

Rectas de reparto para el sistema docosano-difenilhexano-furfural

Composición de la fase de docosano, peso%			Composición de la fase de furfural, peso%		
Docosano	Difenilhexano	Furfural	Docosano	Difenilhexano	Furfural
Temperatura, 45°C					
85.2	10.0	4.8	1.1	9.8	89.1
69.0	24.5	6.5	2.2	24.2	73.6
43.9	42.6	13.3	6.8	40.9	52.3
Temperatura, 80°C					
86.7	3.0	10.3	2.6	3.3	94.1
73.1	13.9	13.0	4.6	15.8	79.6
50.5	29.5	20.0	9.2	27.4	63.4

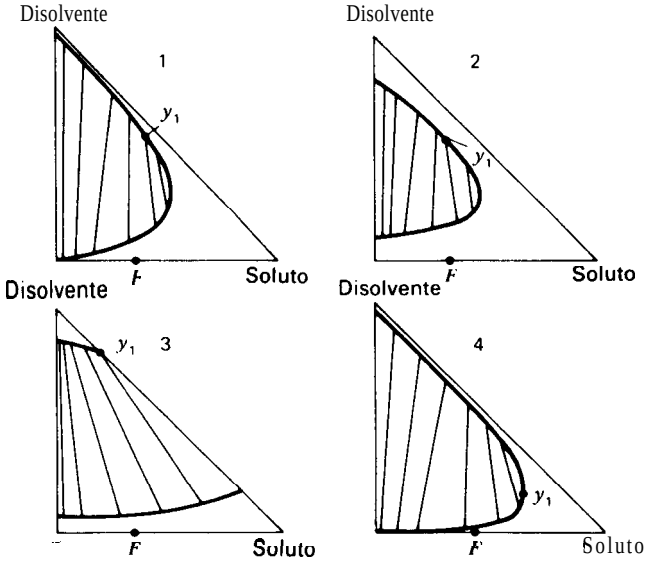
disolventes. Quinientos kilogramos por hora de una mezcla del 40% en peso de difenilhexano en docosano se han de extraer de forma continua en un sistema en contracorriente con 500 kg/h de un disolvente que contiene 98% en peso de furfural y 2% en peso de difenilhexano para producir un refinado que contenga solamente 5% en peso de difenilhexano. Calcúlese, en un diagrama del triángulo rectángulo, el número de etapas teóricas que se requieren y los kilogramos por hora de difenilhexano en el extracto a 45°C y a 80°C. Compárense los resultados.

11.4 Resuélvanse los siguientes problemas de extracción líquido-líquido:

(a) El Problema 10.17 utilizando un diagrama del triángulo rectángulo.
(b) El Problema 10.18 utilizando un diagrama del triángulo equilátero.
(c) El Problema 10.19 utilizando un diagrama del triángulo rectángulo.

11.5 Para cada uno de los sistemas que se representan más abajo, indíquese cuál de los siguientes procesos sería el más económico:

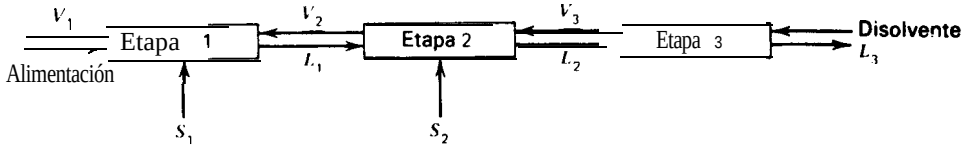
(a) Extracción simple en contracorriente.
(b) Extracción en contracorriente con reflujo de extracto.
(c) Extracción en contracorriente con reflujo de refinado.
(d) Extracción en contracorriente con reflujo tanto de extracto como de refinado.



11.6 Dos disoluciones formadas por la alimentación F con un flujo de 75 kg/h conteniendo 50% en peso de acetona y 50% en peso de agua, y la alimentación F' con un flujo de 75 kg/h conteniendo 25% en peso de acetona y 75% en peso de agua, han de extraerse en un sistema en contracorriente con 37,5 kg/h de 1,1,2-tricloroetano a 25°C para dar un refinado del 10% en peso de acetona. Calcúlese el número de etapas que se requie-

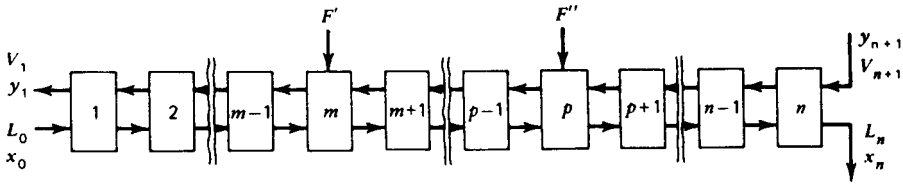
ren y la etapa en la que deberá introducirse la alimentación. Los datos de equilibrio se dan en el Problema 10.17.

11.7 El extractor de tres etapas que se representa más abajo se utiliza para extraer la amina de un fluido que contiene 40% en peso de benceno y 60% en peso de trimetilamina. El disolvente (agua) se introduce en la etapa 3 a razón de 750 kg/h y el flujo de alimentación es de 1000 kg/h. Determínense los flujos S_1 y S_2 de disolvente.



11.8 El proceso de extracción que se representa más abajo se realiza en una unidad en contracorriente con alimentación múltiple sin reflujo de'extracto ni de refinado. La alimentación F' está compuesta de disolvente y soluto y se introduce en la fase de extracto. La alimentación F'' está compuesta de refinado no extraído y soluto y se introduce en la fase de refinado.

Dedúzcanse las ecuaciones necesarias para establecer los tres puntos de referencia que se requieren para el trazado de etapas teóricas en la columna de extracción. Muéstrese la determinación gráfica de estos tres puntos en un gráfico del triangulo rectángulo.



11.9 Una mezcla que contiene 50% en peso de metilciclohexano (MCH) en n-heptano se introduce como alimentación en un extractor de etapas en contracorriente a 25°C. Como disolvente se utiliza anilina, y se opera con reflujo en ambos extremos de la columna.

Se han de obtener un extracto con 95% en peso de MCH y un refinado con 5% de MCH (ambos sobre la base de exentos de disolvente).

La relación de reflujo mínima de extracto es 3,49. Utilizando un diagrama del triángulo rectángulo, calcúlese:

(a) La relación de reflujo de refinado.

(b) La cantidad de anilina que debe retirarse en el separador "de cabeza" de la columna.

(c) La cantidad de disolvente que debe adicionarse en el mezclador de disolvente de "colas".

Los datos de equilibrio se dan en el Problema 10.18.

10.10 Dos líquidos A y B, que tienen prácticamente iguales puntos de ebullición, han de separarse por extracción líquido-líquido con un disolvente C. Los datos que se dan a continuación representan el equilibrio entre las dos fases líquidas a 95°C.

Datos de equilibrio

Capa de extracto			Capa de refinado		
A, %	B, %	C, %	A, %	B, %	C, %
0	7	93.0	0	92.0	8.0
1.0	6.1	92.9	9.0	81.7	9.3
1.8	5.5	92.7	14.9	75.0	10.1
3.7	4.4	91.9	25.3	63.0	11.7
6.2	3.3	90.5	35.0	51.5	13.5
9.2	2.4	88.4	42.0	41.0	17.0
13.0	1.8	85.2	48.1	29.3	22.6
18.3	1.8	79.9	52.0	20.0	28.0
24.5	3.0	72.5	47.1	12.9	40.0
31.2	5.6	63.2	Punto crítico		

Adaptado de McCabe and Smith, *Unit Operations of Chemical*, 3rd ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1976, 639.

Determínese la cantidad mínima de extracto que se ha de retornar del producto de extracto y del producto de refinado para producir un extracto que contenga 83% de A y 17% de B (sobre la base de exento de disolvente) y un refinado que contenga 10% de A y 90% de B (también sobre la base de exento de disolvente). La alimentación contiene 35% de A y 65% de B, sobre la base de exento de disolvente, y es un refinado saturado. El refinado es la fase pesada. Determínese el número de etapas ideales que se requieren a ambos lados de la alimentación para obtener los mismos productos finales con la misma alimentación cuando la relación de reflujo de extracto, expresada en kg de reflujo de extracto por kg de producto de extracto (incluyendo el disolvente), es el doble del valor mínimo. Calcúlense las masas de las distintas corrientes por cada 1 000 libras de alimentación. Resuélvase el problema utilizando coordenadas del triángulo rectángulo, coordenadas del triángulo equilátero y coordenadas de exento de disolvente.

12
MÉTODOS APROXIMADOS PARA SEPARACIONES EN MÚLTIPLE ETAPA DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES

En el diseño de cualquier columna (de destilación) es importante conocer, por lo menos, dos cosas. Una de ellas es el número de platos que se requieren para la separación cuando no se retira producto de la columna. Esta es la condición de reflujo total. La otra cuestión es la relación de reflujo mínima que se puede utilizar para conseguir la separación deseada. Mientras que este caso requiere el mínimo consumo de calor, la altura de la columna necesaria se hace infinita. Es evidente que todos los demás casos prácticos de operación estarán comprendidos entre estas dos condiciones.

Merril R. Fenske, 1932

Aunque se dispone de métodos rigurosos de cálculo para la resolución de problemas de separación de sistemas multicomponentes, los métodos aproximados siguen

utilizándose en la práctica con distintos fines, tales como diseño preliminar, estudios paramétricos para establecer las condiciones óptimas de diseño, así como para estudios de síntesis del proceso para determinar las secuencias óptimas de separación.

En este capítulo se presentan tres métodos aproximados que resultan útiles: el método de Fenske-Underwood-Gilliland, y sus variantes, para la determinación del reflujo y las etapas necesarias en la destilación de sistemas multicomponentes; el método de Kremser, y sus variantes, para separaciones en las que intervienen varias cascadas simples en contracorriente, tales como absorción, agotamiento, y extracción líquido-líquido, y el método de Edmister para separaciones en las que intervienen cascadas en contracorriente con alimentaciones intermedias, tales como destilación. Estos métodos se pueden aplicar fácilmente por medio de cálculos manuales si las propiedades físicas son independientes de la composición. Sin embargo, como los cálculos son de tipo iterativo, es recomendable el uso de ordenadores.

12.1 Destilación multicomponente. Métodos empíricos

En la Fig. 12.1 se muestra un algoritmo del método empírico para una columna de destilación del tipo que se indica en la Tabla 1.1. Este método se conoce Habitualmente con el nombre de método de Fenske-Underwood-Gillilancl, que son los autores de tres importantes etapas del procedimiento. La columna puede estar equi-

	Número de especificaciones
Velocidad de flujo de la alimentación	1
Fracción molar de la alimentación	C - 1
*Temperatura de la alimentación	1
*Presión de la alimentación	1
Etapas adiabáticas (excluyendo el calderín)	N - 1
Presión de las etapas (incluyendo el calderín)	N
Separación del componente clave ligero	1
Separación del componente clave pesado	1
Localización de la etapa de alimentación	1
Relación de reflujo (como un múltiplo del mínimo)	1
Temperatura del reflujo	1
Divisor adiabático de reflujo	1
Presión del condensador total	1
Presión en el divisor de reflujo	1
	$2N + C + 9$

• La temperatura y la presión de la alimentación pueden corresponder a condiciones conocida:; de corrientes que abandona la etapa previa del equipo.

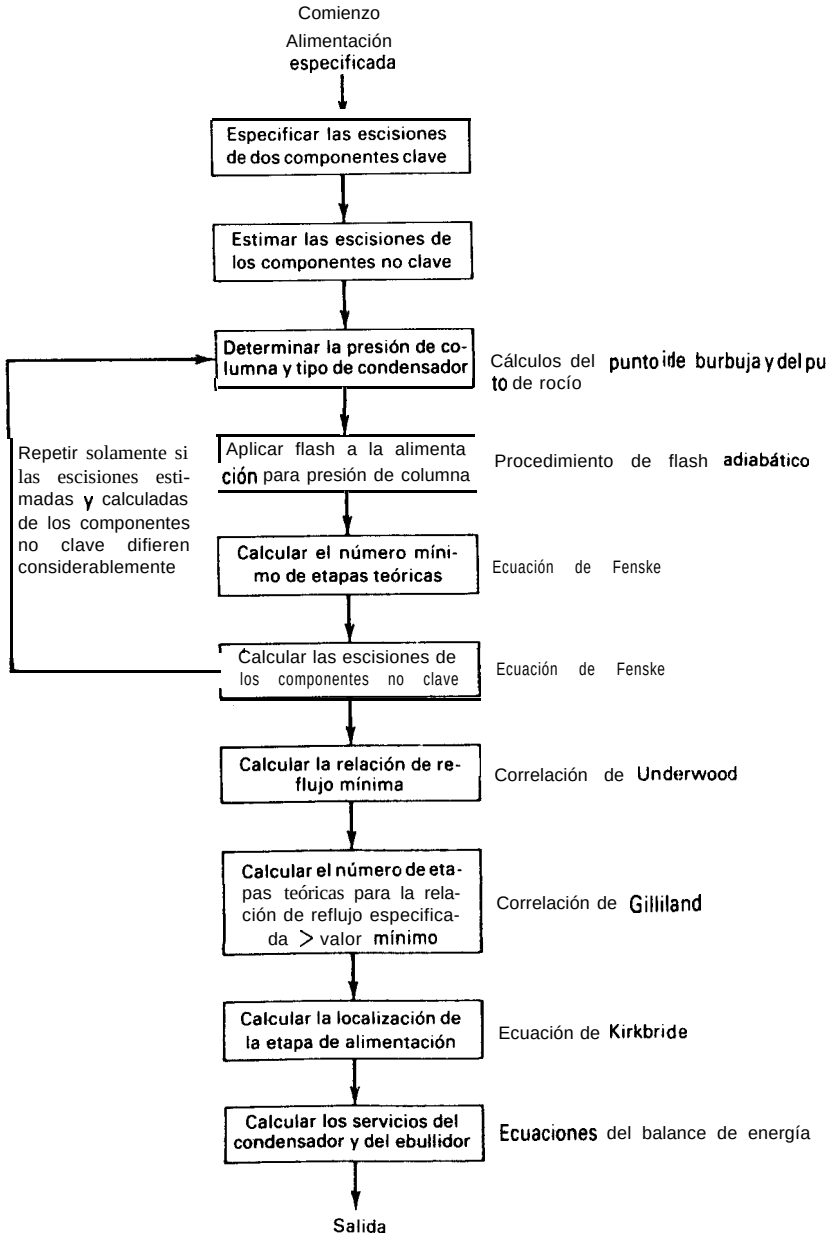


Figura **12.1** Algoritmo para destilación de sistemas multicomponentes por un método empírico.

pada con un condensador total o parcial. Según la Tabla 6.2, los grados de libertad con un condensador total son 2N + C + 9. En este caso generalmente están especificadas las etapas que se indican en la página 468, contando el ebullidor parcial como una etapa. Para columnas con un condensador parcial se pueden escribir especificaciones similares.

Selección de dos componentes clave

Para alimentaciones multicomponentes, la especificación de dos componentes clave y su distribución entre el destilado y las colas se puede realizar de diversas formas. La estimación preliminar de la distribución de los componentes no clave puede ser suficientemente difícil como para requerir el procedimiento iterativo que se indica en la Fig. 12.1. Sin embargo, generalmente dos, y rara vez más de tres iteraciones, son suficientes.

Consideremos la alimentación multicomponente de hidrocarburos de la Fig. 12.2. Esta mezcla es típica de la alimentación de la sección de una planta de alquilación.[1] Los componentes se relacionan en orden decreciente de volatilidad. Para separar esta mezcla en los tres productos indicados se utiliza una secuencia de columnas de destilación incluyendo un desbutanizador y un desisobutanizador. En el Caso 1 de la Tabla 12.1, se selecciona el desisobutanizador como primera columna

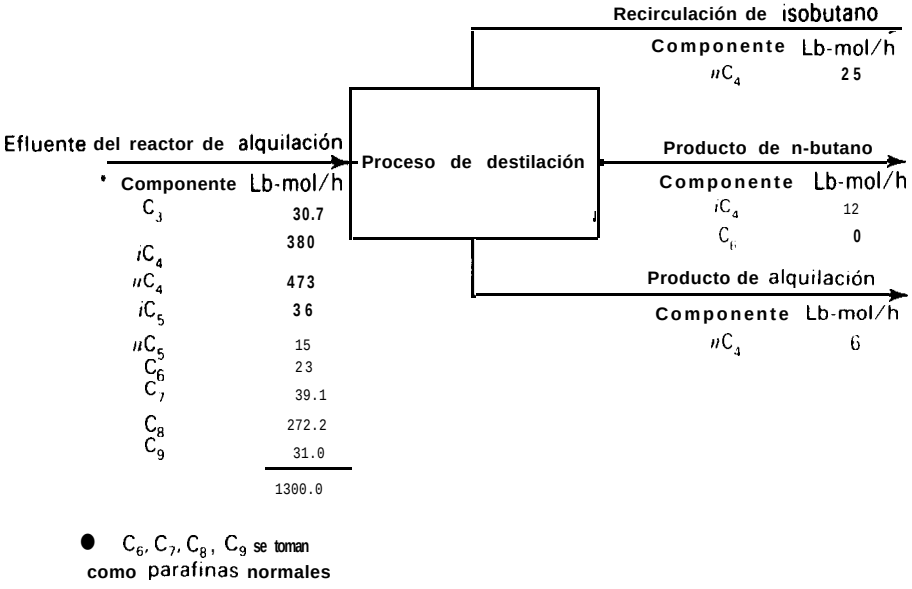


Figura 12.2 Especificaciones de separación para el efluente del reactor de alquilación.

Tabla 12.1 Especificaciones de separaciones de componentes clave y estimación preliminar de separaciones de componentes no clave para el efluente del reactor de alquilación.

Componente	Alimentación lb-mol/h	Caso 1, desisobutanizador, primera columna, lb-mol/h		Caso 2, desbäanizador, primera columna (iC_5 es *HK*), lb-mol/h		Caso 3, desbutaoizador, primera columna, (C_6 es *HK*), lb-mol/h	
		Destilado	Colas	Destilado	Colas	Destilado	Colas
C_3	30.7	(30.7)	(0)	(30.7)	(0)	(30.7)	(0)
iC_4	380	[b]368	[a]12	(380.0)	(0)	(380.0)	(0)
nC_4	473	‘25	[b]448	[b]467	“6	[b]467	“6
iC_5	36	(0)	(36)	“13	[b]23	(13)	(23)
nC_5	15	(0)	(15)	(1)	(14)	(1)	(14)
C_6	23	(0)	(23)	(0)	(23)	[a]0.01	[b]22.99
C_7	39.1	(0)	(39.1)	(0)	(39.1)	(0)	(39.1)
C_8	272.2	(0)	(272.2)	(0)	(272.2)	(0)	(272.2)
C_9	31.0	(0)	(31.0)	(0)	(31.0)	(0)	(31.0)
	1300.0	423.7	876.3	891.7	408.3	891.71	408.29

Especificación

[b]Por balance de materia (Estimación preliminar)

de la secuencia. Puesto que las cantidades permitidas de n-butano en la recirculación de isobutano y de isobutano en el producto de n-butano están especificadas, el isobutano es el clave ligero y el n-butano es el clave pesado. Estos dos componentes clave son adyacentes en el orden de volatilidad. Puesto que está indicada una nítida separación entre los dos componentes clave, y los componentes no clave no tienen volatilidades próximas a las de los butanos, vamos a suponer, como primera aproximación, que hay una perfecta separación de los componentes no clave.

Alternativamente, en el Caso 2, si el desbutanizador se coloca en primer lugar en la secuencia, las especificaciones de la Fig. 12.2 requieren que el n-butano sea seleccionado como clave ligero. Sin embargo, la selección del clave pesado es incierta debido a que no se especifica recuperación ni pureza de ningún componente menos volátil que el n-butano. Los posibles componentes clave pesados para el desbutanizador son iC_5, nC_5 o C_6. El procedimiento más sencillo es seleccionar iC_5 con lo cual los dos componentes clave están nuevamente adyacentes.

Supóngase, por ejemplo, que se especifica que se permite que aparezcan 13 lbmol/h de iC_5 en el destilado. Puesto que la separación de iC_5 no es nítida y nC_5 tiene una volatilidad próxima a iC_5, es probable que la cantidad de nC_5 en el destilado no sea despreciable. En la Tabla 12.1 se da una estimación preliminar de las distribuciones de los componentes no clave para el Caso 2. Aunque iC_4 también se puede distribuir, se le da una estimación cero para la cantidad en colas.

Finalmente, en el Caso 3 se selecciona C_6 como clave pesado para el desbutanizador para un flujo especificado de 0,01 lb-mol/h en el destilado, tal como se indica en la Tabla 12.1. Ahora iC_5 y nC_5 se distribuirán entre el destilado y las colas en cantidades a determinar. Como primera estimación, suponemos la misma distribución que en el Caso 2.

En la práctica el desisobutanizador se coloca generalmente delante en la secuencia. En la Tabla 12.1 las colas del Caso 1 entran como alimentación del desbutanizador, para el cual, si se seleccionan nC_4 e iC_5 como componentes clave, las especificaciones de separación de componentes en el desbutanizador se indican en la Fig. 12.3, donde las estimaciones preliminares de separación de los componentes no clave figuran entre paréntesis. Esta separación ha sido tratada por Bachelor.[2] Puesto que nC_4 y C_8 comprenden 82,2 moles % de la alimentación y difieren grandemente en la volatilidad, la diferencia de temperatura entre el destilado y las colas es bastante grande. Por otra parte, la separación del clave ligero es nítida, pero en cambio no lo es la del clave pesado. Como se verá más adelante, este caso constituye una prueba relativamente severa para el procedimiento empírico de diseño que se considera en esta sección.

Presión de operación de la columna y tipo de condensador

Para el diseño preliminar, la presión de operación de la columna y el tipo de condensador se pueden establecer siguiendo el procedimiento que se muestra en la Fig. 12.4, que se ha formulado para alcanzar, si es posible, una presión P_D en el tambor

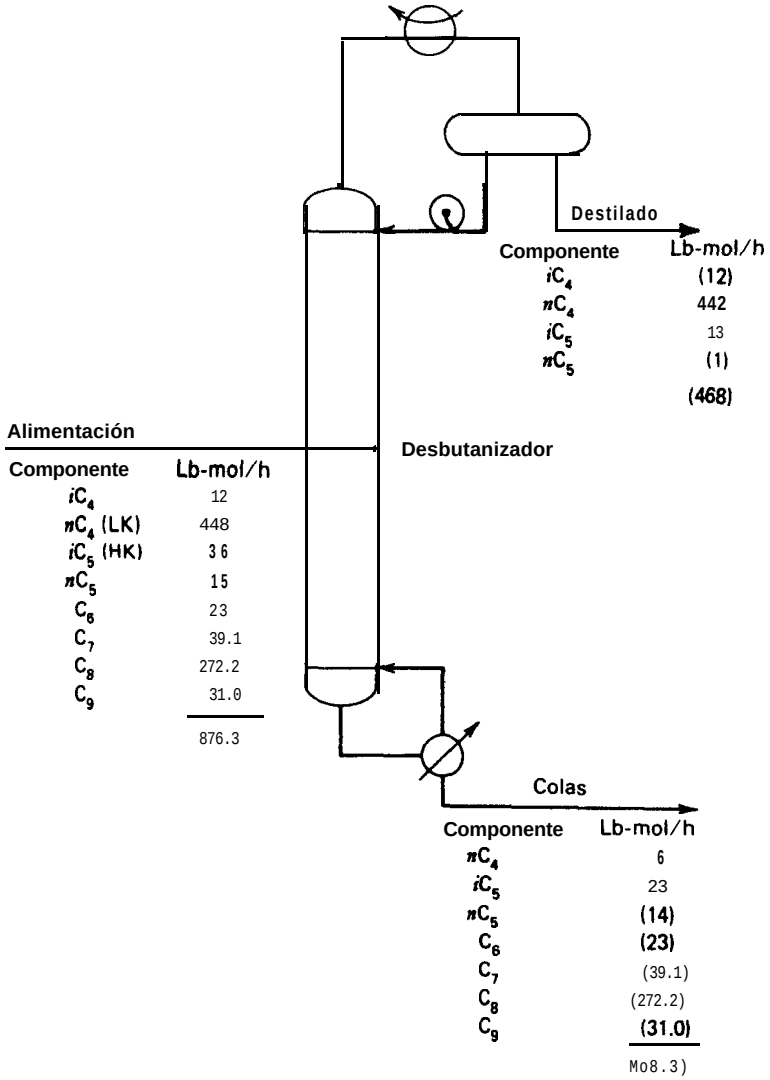


Figura 12.3 Especificaciones para el desbutanizador.

de reflujo comprendida entre 0 y 415 psia (2,86 MPa) para una temperatura mínima de 120°F (49°C) (con el fin de utilizar agua como líquido refrigerante del condensador de cabeza). Los límites de presión y temperatura son solamente orientativos y dependen de factores económicos. Se supone que las caídas de presión en

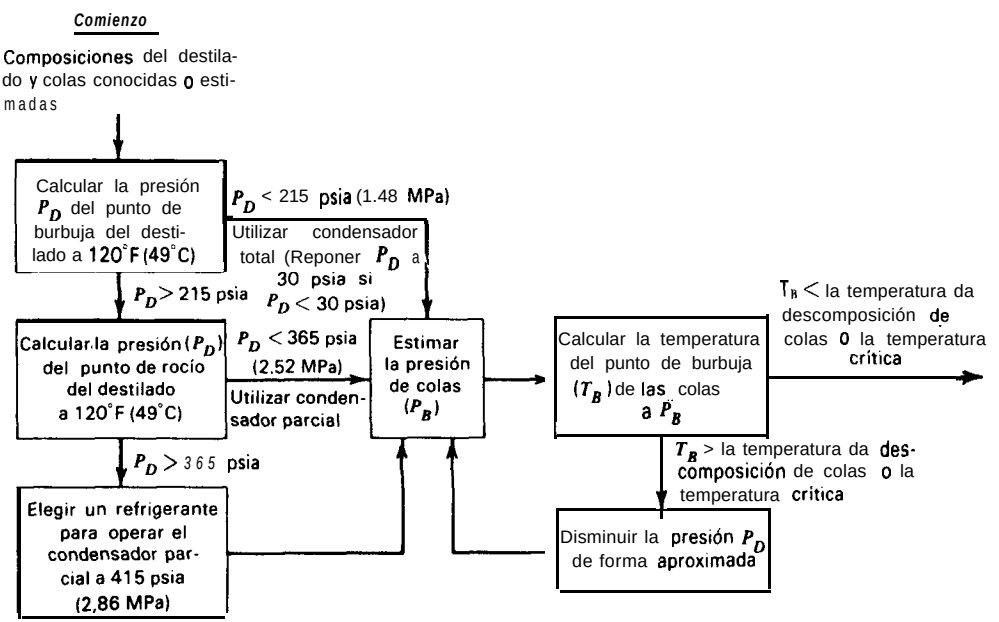


Figura 12.4 Algoritmo para establecer la presión de la columna de destilación y el tipo de condensador.

la columna y en el condensador son de 5 psia. Sin embargo, cuando se conozca el número de platos necesarios se realizarán cálculos más refinados para permitir, por lo menos, una caída de presión de 0,1 psi/plato para operación de la columna a presión atmosférica o superatmosférica, y 0,05 psi/plato para operación de la columna a vacío, con una caída de presión en el condensador de 5 a 2 psia. La temperatura en el fondo de la columna no debe dar lugar a descomposición del producto de colas ni estar próxima a las condiciones críticas. Para presiones del tambor de reflujo de hasta 215 psia se utiliza un condensador total, mientras que entre 215 y 365 psia se utiliza un condensador parcial. Si la presión supera 365 psia, se utiliza un refrigerante para el condensador de cabeza.

Con la columna operando a las presiones establecidas, la alimentación puede someterse a una operación adiabática de flash para una presión del plato de alimentación de P_D +7,5 psia con el fin de determinar la condición física de la alimentación.

Ejemplo 12.1 Determínense las presiones de operación de la columna y el tipo de condensador para el desbutanizador de la Fig. 12.3.

Solución. Utilizando la composición estimada del destilado de la Fíg. 12.3, se calcula la presión del punto de burbuja del destilado a 120°F (48,9°C) por cálculo iterativo a partir

de (7-18) de una forma similar al Ejemplo 7.4. Este procedimiento conduce a una presión del tambor de reflujo de 79 psia. Por tanto, está indicado un condensador total. Dejando una caída de presión de 5 psi para el condensador, la presión en la parte superior de la columna será (79 + 5) = 84 psia; y dejando una caída de presión de 5 psi para la columna, la presión en el fondo de la columna será (84 + 5) = 89 psia.

Bachelor[2] fija una presión de 80 psia para toda la columna, y obtiene una temperatura para el destilado de 123°F. Un cálculo del punto de burbuja para la composición de las colas a 80 psia conduce a una temperatura de 340°F, que es suficientemente baja para evitar la descomposición.

La alimentación del desbutanizador es presumiblemente el producto de colas del desisobutanizador que tal vez opera a una presión de 100 psia o superior. Bachelor obtiene los siguientes resultados para un flash adiabático de esta alimentación a 80 psia.

	Libras mol por hora	
Componente	Alimentación como vapor	Alimentación como líquido
iC_4	3.3	8.7
nC_4	101.5	346.5
iC_5	4.6	31.4
nC_5	1.6	13.4
nC_6	1.3	21.7
nC_7	1.2	37.9
nC_8	3.2	269.0
nC_9	0.2	30.8
	116.9	759.4

La temperatura de la alimentación, una vez sometida a flash, es 180°F (82,2°C). Según la tabla anterior, la fracción molar vaporizada es (116,9/876,3) = 0,1334.

□

Número mínimo de etapas de equilibrio

Para una separación especificada entre dos componentes clave de una mezcla multicomponente, se puede deducir fácilmente una expresión exacta para el número mínimo de etapas de equilibrio que se necesitan, lo que corresponde a la condición de reflujo total. Esta condición se puede alcanzar en la práctica cargando la columna con la alimentación y operando sin introducir más alimentación y sin retirar producto de colas ni de cabezas, tal como se ilustra en la Fig. 12.5. Todo el vapor que sale de la etapa N se condensa y retorna a la etapa N como reflujo. Todo el líquido que sale de la etapa 1 se vaporiza y retorna a la etapa 1 como vapor. Para operación en estado estacionario la entrada de calor en el calderín y la salida de calor en el condensador son iguales (suponiendo que no hay pérdidas de calor). Por tan-

to, según el balance de materia, las corrientes de vapor y líquido que se cruzan entre dos etapas cualesquiera tienen los mismos flujos y composiciones; por ejemplo $V_{N-1} = L_N$ e $y_{i,N-1} = x_{i,N}$. Sin embargo, los flujos de vapor y líquido variarán de una etapa a otra a no ser que se cumpla la suposición de flujo molar constante.

La deducción de una ecuación exacta para el número mínimo de etapas de equilibrio requiere solamente la definición del valor K y la igualdad de fracciones molares entre las etapas. Para el componente i en la etapa 1 de la Fig. 12.5,

$$y_{i,1} = K_{i,1}x_{i,1} \tag{12-1}$$

Pero para las corrientes que se cruzan,

$$y_{i,1} = x_{i,2} \tag{12-2}$$

Combinando estas dos ecuaciones

$$x_{i,2} = K_{i,1}x_{i,1} \tag{12-3}$$

Análogamente, para la etapa 2

$$y_{i,2} = K_{i,2}x_{i,2} \tag{12-4}$$

Combinando (12-3) y (12-4), se obtiene

$$y_{i,2} = K_{i,2}K_{i,1}x_{i,1} \tag{12-5}$$

La Ec. (12-5) puede ampliarse fácilmente para dar

$$y_{i,N} = K_{i,N}K_{i,N-1} \cdots K_{i,2}K_{i,1}x_{i,1} \tag{12-6}$$

Análogamente, para el componente j

$$y_{j,N} = K_{j,N}K_{j,N-1} \cdots K_{j,2}K_{j,1}x_{j,1} \tag{12-7}$$

Combinando (12-6) y (12-7), se encuentra que

$$\frac{y_{i,N}}{y_{j,N}} = \alpha_N\alpha_{N-1} \cdots \alpha_2\alpha_1\left(\frac{x_{i,1}}{x_{j,1}}\right) \tag{12-B}$$

o bien

$$\left(\frac{x_{i,N+1}}{x_{i,1}}\right)\left(\frac{x_{j,1}}{x_{j,N+1}}\right) = \prod_{k=1}^{N_{min}} \alpha_k \tag{12-9}$$

donde $\alpha_k = K_{i,k}/K_{j,k}$, que es la volatilidad relativa entre los componentes i y j. La Ec. (12-9) relaciona los enriquecimientos relativos de dos componentes cualesquiera i y j en una cascada de N etapas teóricas con las volatilidades relativas de los dos componentes. Aunque (12-9) es exacta, raramente se utiliza en la práctica debido a que es preciso conocer las condiciones de cada etapa para calcular la serie

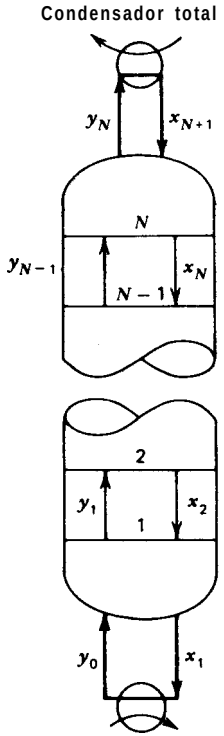


Figura 12.5 Operación de la columna de destilación a reflujo total.

de volatilidades relativas. Sin embargo, si la volatilidad relativa es constante, (12-9) se transforma en

$$\left(\frac{x_{i,N+1}}{x_{i,1}}\right)\left(\frac{x_{j,1}}{x_{j,N+1}}\right) = \alpha^N \tag{12-10}$$

$$N_{\min} = \frac{\log\left[\left(\frac{x_{i,N+1}}{x_{i,1}}\right)\left(\frac{x_{j,1}}{x_{j,N+1}}\right)\right]}{\log \alpha_{i,j}} \tag{12-11}$$

La Ec. (12-11) es muy útil, y se conoce con el nombre de ***ecuación de Fenske.***[3] Cuando i = clave ligero y j = clave pesado, el número mínimo de etapas de equilibrio está influenciado por los componentes no clave solamente debido a su efecto (si es que ejercen alguno) sobre el valor de la volatilidad relativa de los componentes clave.

La Ec. (12-11) permite una rápida estimación del número mínimo de etapas de equilibrio. Una forma más conveniente de (12-11) se obtiene substituyendo el producto de las relaciones de las fracciones molares por el producto equivalente de

las relaciones de distribuciones molares en función de los flujos de componente en el destilado y las colas, d y b respectivamente*, y substituyendo la volatilidad relativa por la media geométrica de sus valores correspondientes a las etapas de cabeza y cola. Por tanto,

$$N_{\min} = \frac{\log\left[\left(\frac{d_i}{d_j}\right)\left(\frac{b_j}{b_i}\right)\right]}{\log \alpha_m} \tag{12-12}$$

donde la volatilidad relativa media viene dada por

$$\alpha_m = [(\alpha_{i,j})_N(\alpha_{i,j})_1]^{1/2} \tag{12-13}$$

Por tanto, el número mínimo de etapas de equilibrio depende del grado de separación de los dos componentes clave y de su volatilidad relativa, pero es independiente de la condición física de la alimentación. La Ec. (12-l 2), combinada con (12-13), es exacta para un número mínimo de etapas igual a dos. Para el caso de una etapa es equivalente a la ecuación del flash de equilibrio. En la práctica las columnas de destilación se diseñan para separaciones de hasta un número de etapas de equilibrio de 150.

Cuando la volatilidad relativa varía apreciablemente a lo largo de la cascada y hay bastantes etapas, la ecuación de Fenske, aunque inexacta, predice para N un valor que en general es alto y, por tanto, conservador. Cuando la volatilidad varía, la ecuación de Winn[4] es más exacta si se cumple la suposición

$$K_i = \zeta_{i,j} K_j^{\varphi_{i,j}} \tag{12-14}$$

donde ξ y φ son constantes empíricas que han de determinarse para el intervalo de temperatura y presión adecuado. Dividiendo ambos miembros de (12-6) por la potencia φ de (12-7) y combinando con (12-14), se obtiene la ecuación de Winn

$$N_{\min} = \frac{\log\left[\left(\frac{x_{i,N+1}}{x_{i,1}}\right)\left(\frac{x_{j,1}}{x_{j,N+1}}\right)^{\varphi_{i,j}}\right]}{\log \zeta_{i,j}} \tag{12-15}$$

Si (12-14) no es aplicable (p. e,, con mezclas altamente no ideales), la ecuación de Winn también puede resultar errónea.

* Esta substitución es válida aún cuando a reflujo total no se retiran productos de destilado ni de colas.

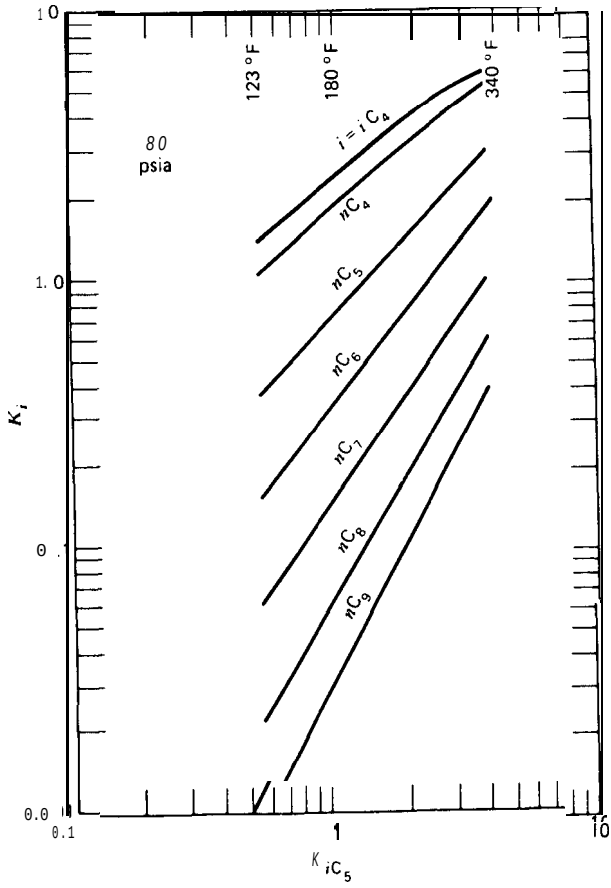


Figura 12.6 Valores ideales de K para hidrocarburos a 80 psia.

Ejemplo 12.2 Para el desbutanizador que se muestra en la Fig. 12.3 y que se ha considerado en el Ejemplo 12.1, estímese el número mínimo de etapas de equilibrio (a) por la ecuación de Fenske y (b) por la ecuación de Winn. Supóngase una presión uniforme de 80 psia (552 kPa) en todo el sistema y utilícense los valores K ideales dados por Bachelor[2] y que se representan en la Fig. 12.6.

Solución. Los dos componentes clave son n-butano e isopentano. Las condiciones del destiladlo y de las colas, basadas en las distribuciones de productos estimadas para los componentes no clave de la Fig. 12.3, son

Componente	$x_{N+1} = x_D$	$x_1 = x_B$
iC_4	0.0256	- 0
nC_4 (LK)	0.9445	0.0147
iC_5 (HK)	0.0278	0.0563
nC_5	0.0021	0.0343
nC_6	- 0	0.0563
nC_7	- 0	0.0958
nC_8	- 0	0.6667
nC_9	- 0	0.0759
	1.0000	1.0000

(a) a partir de la Fig. 12.6, para la temperatura de 123°F supuesta para la etapa superior,

$$(\alpha_{nC_4,iC_5})_N = 1.03/0.495 = 2.08$$

Para la temperatura de 340°F supuesta para la etapa inferior,

$$(\alpha_{nC_4,iC_5})_1 = 5.20/3.60 = 1.44$$

Según (12-13)

$$\alpha_m = [(2.08)(1.44)]^{1/2} = 1.73$$

Teniendo en cuenta que $(d_i/d_j) = (x_{Di}/x_{Dj})$ y que $(b_i/b_j) = (x_{Bi}/x_{Bj})$, la Ec. (12-12) se transforma en

$$N_{min} = \frac{\log[(0.9445/0.0147)(0.0563/0.0278)]}{\log 1.73} = 8.88 \text{ etapas}$$

(b) En la Fig. 12.6, una línea ligeramente curva para nC_4 puede ajustarse mediante una recta correspondiente a la ecuación

$$K_{nC_4} = 1.862 K_{iC_5}^{0.843}$$

de forma que $\xi = 1{,}862$ y $\phi = 0{,}843$ en (12-14) . A partir de (12-15) se obtiene

$$N_{min} = \frac{\log [(0.9445/0.0147)(0.0563/0.0278)]^{0.843}}{\log 1.862} = 7.65 \text{ etapas}$$

La ecuación de Winn conduce a aproximadamente una etapa menos que la ecuación de Fenske.

□

Distribución de componentes no clave a reflujo total

Las ecuaciones de Fenske y de Winn no están restringidas a los dos componentes clave. Una vez que se conoce N_{min}, se pueden calcular las fracciones molares x_{N+1} y x_1 para todos los componentes no clave. Estos valores permiten una primera aproximación de la distribución real dc los productos cuando se utiliza un número de etapas superior al mínimo. El conocimiento de la distribución de los componentes no clave es también necesario cuando se aplica el método de Winn, puesto que (12-15) no se puede convertir en una relación molar como la Ec. (12-12).

Sea i = un componente no clave y j = el clave pesado o componente de referencia, que se representa por r. La Ec. (12-12) adquiere entonces la forma

$$\left(\frac{d_i}{b_i}\right) = \left(\frac{d_r}{b_r}\right)(\alpha_{i,r})_m^{N_{min}} \tag{12-16}$$

Substituyendo $f_i = d_i + b_i$ en (12-16) se obtiene

$$b_i = \frac{f_i}{1 + \left(\frac{d_r}{b_r}\right)(\alpha_{i,r})_m^{N_{min}}} \tag{12-17}$$

o bien

$$d_i = \frac{f_i\left(\frac{d_r}{b_r}\right)(\alpha_{i,r})_m^{N_{min}}}{1 + \left(\frac{d_r}{b_r}\right)(\alpha_{i,r})_m^{N_{min}}} \tag{12-18}$$

Las Ecs. (12-17) y (12-18) dan la distribución de los componentes no clave a reflujo total de acuerdo con la ecuación de Fenske.

Un tratamiento análogo de la ecuación de Winn conduce a

$$b_i = \frac{f_i}{1 + \left[\dfrac{\zeta_{i,r}^{N_{min}}}{\left(\frac{b_r}{d_r}\right)^{\varphi_{i,r}}\left(\frac{B}{D}\right)^{1-\varphi_{i,r}}}\right]} \tag{12-19}$$

$$d_i = \frac{f_i}{1 + \left[\dfrac{\left(\frac{b_r}{d_r}\right)^{\varphi_{i,r}}\left(\frac{B}{D}\right)^{1-\varphi_{i,r}}}{\zeta_{i,r}^{N_{min}}}\right]} \tag{12-20}$$

donde

$$B = \sum_i b_i \tag{12-21}$$

$$D = \sum_i d_i \tag{12-22}$$

Para aplicar (12-19) y (12-20) se suponen valores de B y D y se comprueban después con (12-21) y (12-22).

Para cálculos exactos deberán utilizarse (12-17), (12-18), (12-19) y/o (12-20) con el fin de calcular la menor de las dos cantidades b_i y d_i, mientras que la otra se obtiene mejor mediante un balance global de materia.

Ejemplo 12.3 Estímese la distribución de productos de los componentes no clave, por medio de la ecuación de Fenske, para el problema del Ejemplo 12.2.

Solución. Todas las volatilidades relativas de los componentes no clave se calculan con relación al isopentano utilizando los valores K de la Fig. 12.6.

	α_{i,iC_5}		
Componente	123°F	340°F	Media geométrica
iC_4	2.81	1.60	2.12
nC_4	0.737	0.819	0.777
nC_6	0.303	0.500	0.389
nC_7	0.123	0.278	0.185
nC_8	0.0454	0.167	0.0870
nC_9	0.0198	0.108	0.0463

Tomando como base $N_{,,} = 8{,}88$ etapas, según el Ejemplo 12.2, y las anteriores medias geométricas de las volatilidades relativas, se calculan los valores de $(\alpha_{i,r})_m^{N_{min}}$, con relación al isopentano, que se tabulan más adelante.

A partir de (12-17), utilizando las especificaciones de la velocidad de alimentación de la Fig. 12.3 para f_i,

$$b_{iC_4} = \frac{12}{1 + \left(\frac{13}{23}\right)790} = 0.0268 \text{ lb-mol/h} \qquad d_{iC_4} = f_{iC_4} - b_{iC_4} = 12 - 0.0268 = 11.9732 \text{ lb-mol/h}$$

Los resultados de cálculos similares para los demás componentes no clave se incluyen en la siguiente tabla

Componente	$(\alpha_{i,iC_5})_m^{N_{min}}$	d_i	b_i
iC_4	790	11.9732	0.0268
nC_4	130	442.0	6.0
iC_5	1.00	13.0	23.0
nC_5	0.106	0.851	14.149
nC_6	0.000228	0.00297	22.99703
nC_7	3.11×10^{-7}	6.87×10^{-6}	39.1
nC_8	3.83×10^{-10}	5.98×10^{-8}	272.2
nC_9	1.41×10^{-12}	2.48×10^{-11}	31.0
		467.8272	408.4728

□

Reflujo mínimo

El reflujo mínimo está basado en las especificaciones para el grado de separación entre dos componentes clave. El reflujo mínimo es finito y se puede introducir alimentación y retirar productos. Sin embargo, una columna no puede operar bajo esta condición debido a que requiere un número infinito de etapas. Por otra parte, el reflujo mínimo es una condición límite de gran utilidad.

Para una destilación binaria con reflujo mínimo, como la que se muestra en la Fig. 8.15*a*, la mayor parte de las etapas se acumulan en una zona de composición constante a ambos lados de la etapa de alimentación. En esta zona todas las corrientes de vapor y de líquido tienen composiciones esencialmente idénticas a las de la alimentación sometida a una operación de flash. Esta zona constituye un ***solo punto de contacto o punto de infinitud,*** tal como se muestra en la Fig. 12.7*a*. Si las condiciones de no idealidad son adecuadas para crear un punto de tangencia entre la curva de equilibrio y la línea de operación de la sección de rectificación, como ocurre en la Fig. 8.15*b*, entonces habrá un punto de contacto en dicha sección, tal como se muestra en la Fig. 12.7*b*. El punto de contacto puede también presentarse en la sección de agotamiento.

Shiras, Hanson y Gibson[5] clasificaron los sistemas multicomponentes atendiendo a que tengan uno (Clase 1) o dos (Clase 2) puntos de contacto. Para la separación de los sistemas de la Clase 1 todos los componentes de la alimentación se distribuyen entre ambos productos de cabeza y cola. En este caso el único punto de con

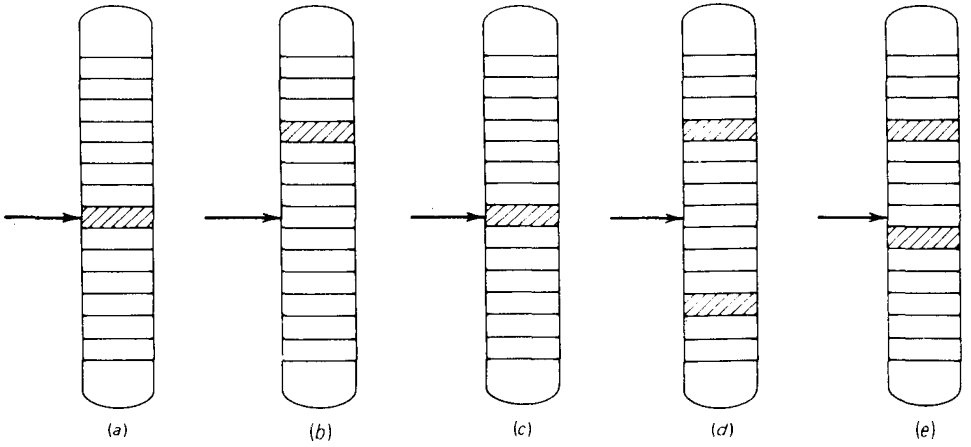


Figura 12.7 Localización de zonas de punto de contacto para reflujo mínimo. (a) Sistema binario. (b) Sistema binario; condiciones de no idealidad con un punto de tangencia. (c) Sistema multicomponente: todos los componentes distribuidos (Clase 1). (*d*) Sistema multicomponente; no distribución de todos ***los LLK*** y ***HHK*** (Clase 2). (e) Sistema multicomponente; distribución de todos los ***LLK*** pero no distribución de todos los ***HHK*** (Clase 2).

tacto está comprendido en la etapa de alimentación como se muestra en la Fig. 12.7*c*. Separaciones de la Clase 1 pueden ocurrir cuando se destilan mezclas con estrecho intervalo de los puntos de ebullición o cuando el grado de separación entre los componentes clave no es nitido.

Para las separaciones de la Clase 2, uno o más de los componentes solamente aparecen en uno de los productos. Si ni el destilado ni las colas contienen todos los componentes de la alimentación, se presentarán dos puntos de contacto lejos de la etapa de alimentación, tal como se muestra en la Fig. 12.7*d*. Las etapas situadas entre la etapa de alimentación y el punto de contacto de la sección de rectificación separan los componentes pesados, que no aparecen en el destilado. Los componentes ligeros, que no aparecen en las colas, son separados por las etapas comprendidas entre la etapa de alimentación y el punto de contacto de la sección de agotamiento. Sin embargo, si todos los componentes de la alimentación aparecen en las colas, el punto de contacto de la sección de agotamiento se desplaza hasta la etapa de alimentación, tal como se muestra en la Fig. 12.7*e*.

Consideremos el caso general de un punto de contacto de la sección de rectificación, situado dentro o fuera de la etapa de alimentación, tal como se muestra en la Fig. 12.8. Un balance de componente a todas las etapas conduce a

$$y_{i,\infty} V_\infty = x_{i,\infty} L_\infty + x_{i,D} D \qquad (12\text{-}23)$$

Un balance total para todas las etapas es

$$V_\infty = L_\infty + D \qquad (12\text{-}24)$$

Puesto que las composiciones de las fases no varían en la zona de contacto, la relación de equilibrio entre fases es

$$y_{i,\infty} = K_{i,\infty} x_{i,\infty} \qquad (12\text{-}25)$$

Combinando (12-23) y (12-25) para los componentes i y j para eliminar $y_{i,\infty}$, $y_{j,\infty}$ y V_∞, obteniendo la relación de reflujo interno para el punto de contacto, y substituyendo $(\alpha_{i,j})_\infty = K_{i,\infty}/K_{j,\infty}$ se obtiene

$$\frac{L_\infty}{D} = \frac{\left[\dfrac{x_{i,D}}{x_{i,\infty}} - (\alpha_{i,j})_\infty \dfrac{x_{j,D}}{x_{j,\infty}}\right]}{(\alpha_{i,j})_\infty - 1} \qquad (12\text{-}26)$$

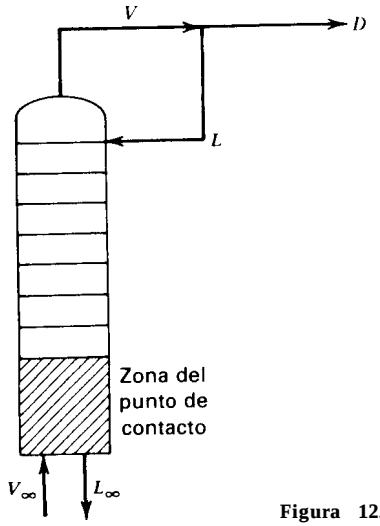


Figura 12.8 Zona del punto de contacto de la sección de rectificación.

Para las separaciones de la Clase 1 las composiciones de la zona de contacto son idénticas a las del equilibrio de flash de la alimentación.* Por tanto, $x_{i,\infty} = x_{i,F}$, 'y (12-26) para el clave ligero (LK) y el clave pesado (HK) adquiere la forma

$$\frac{(L_\infty)_{\min}}{F} = \frac{\frac{L_F}{F}\left[\frac{Dx_{LK,D}}{L_F x_{LK,F}} - (\alpha_{LK,HK})_F \frac{Dx_{HK,D}}{L_F x_{HK,F}}\right]}{(\alpha_{LK,HK})_F - 1} \qquad (12\text{-}27)$$

Esta ecuación se atribuye a Underwood" y puede aplicarse a alimentaciones de líquido subenfriado o de vapor sobrecalentado utilizando valores ficticios de L_I y $x_{i,I}$ calculados mediante un cálculo de flash fuera de la región de dos fases. Como en el caso de la ecuación de Fenske, la Ec. (12-27) es aplicable a los componentes no clave. Por tanto, para una separación especificada de los dos componentes clave, la distribución de los componentes no clave se obtiene combinando (12-27) con una ecuación análoga para el componente i en vez del LK para obtener

$$\frac{Dx_{i,D}}{L_F x_{i,F}} = \left[\frac{(\alpha_{i,HK})_F - 1}{(\alpha_{LK,HK})_F - 1}\right]\left(\frac{Dx_{LK,D}}{L_F x_{LK,F}}\right) + \left[\frac{(\alpha_{LK,HK})_F - (\alpha_{i,HK})F}{(\alpha_{LK,HK})_F - 1}\right]\left(\frac{Dx_{HK,D}}{L_F x_{HK,F}}\right) \qquad (12\text{-}28)$$

Para una separación de la Clase 1

$$0 < \left(\frac{Dx_{i,D}}{Fx_{i,F}}\right) < 1$$

* Suponiendo que la alimentación no está subenfriada ni sobrecalentada

para todos los componentes no clave. En este caso la relación de reflujo externo se obtiene a partir del reflujo interno por medio de un balance de entalpía aplicado a la sección de rectificación en la forma

$$\frac{(L_{\min})_{\text{externo}}}{D} = (R_{\min})_{\text{externo}} = \frac{(L_\infty)_{\min}(H_{V_\infty} - H_{L_\infty}) + D(H_{V_\infty} - H_V)}{D(H_V - H_L)} \qquad (12\text{-}29)$$

donde los subíndices V y L se refieren al vapor que sale dc la etapa superior y el líquido de reflujo externo, respectivamente. Para condiciones de flujo molar constante

$$(R_{\min})_{\text{externo}} = (L_\infty)_{\min}/D$$

Aun cuando (12-27) es incorrecta resulta útil, ya que, según demostró Gilliland,[7] la relación de reflujo mínima calculada suponiendo una separación de la Clase 1 es igual o superior al verdadero valor mínimo. Esto se debe a que la presencia de componentes no claves distribuidos en las zonas del punto de contacto aumenta la dificultad de la separación, aumentando así las exigencias de reflujo.

Ejemplo 12.4 Calcúlese el reflujo interno mínimo para el Problema 12.2 suponiendo una separación de la Clase 1. Compruébese la validez de esta suposición.

Solución. De acuerdo con la Fig. 12.6, la volatilidad relativa entre $n\text{C}_4(LK)$ e $i\text{C}_5(HK)$ para la temperatura de la alimentación de 180°F es 1,93. Las cantidades de alimentación líquida y de destilado se dan en la Fig. 12.3 y en el Ejemplo 12.1. A partir de (12-27),

$$(L_\infty)_{\min} = \frac{759.4\left[\frac{442}{346.5} - 1.93\left(\frac{13}{31.4}\right)\right]}{1.93 - 1} = 389 \text{ lb-mol/h}$$

La distribución de componentes no clave en la alimentación está determinada por (12-28). El componente no clave más probablemente distribuido es $n\text{C}_5$ debido a que su volatilidad es próxima a la del $i\text{C}_5(HK)$, que no experimentará una separación nítida. Para $n\text{C}_5$, utilizando datos para los valores K tomados de la Fig. 12.6, tendremos,

$$\frac{Dx_{n\text{C}_5,D}}{L_F x_{n\text{C}_5,F}} = \left[\frac{0.765 - 1}{1.93 - 1}\right]\left(\frac{442}{346.5}\right) + \left[\frac{1.93 - 0.765}{1.93 - 1}\right]\left(\frac{13}{31.4}\right) = 0.1963$$

Por tanto $Dx_{n\text{C}_5,D} = 0{,}1963(13.4) = 2{,}63$ lb-mol/h de $n\text{C}_5$ en el destilado. Esta cantidad es inferior a la de $n\text{C}_5$ en la alimentación total. Por tanto, $n\text{C}_5$ se distribuye entre el destilado y las colas. Sin embargo, cálculos similares para los otros componentes no clave dan velocidades de flujo del destilado negativas para los demás componentes pesados y, en el caso de $i\text{C}_4$, un flujo de destilado superior al de la alimentación. Por tanto, el reflujo calculado no es válido. Sin embargo, como era de esperar, resulta superior al verdadero valor de 298 lb-mol/h obtenido por Bachelor[2] para el reflujo interno.

c l

Para las separaciones de la Clase 2 son también aplicables las Ecs. (12-23) a (12-26). Sin embargo, no se puede utilizar (12-26) directamente para calcular la relación de reflujo interno mínima, debido a que los valores de $x_{i,\infty}$ no están relacionados de una forma sencilla con la composición de la alimentación para las separaciones de la Clase 1. Underwood[8] ideó un ingenioso procedimiento algebraico para superar esta dificultad, definiendo para la sección de rectificación la magnitud Φ por

$$\sum \frac{(\alpha_{i,r})_x x_{i,D}}{(\alpha_{i,r})_x - \Phi} = 1 + (R_x)_{\min} \qquad (12\text{-}30)$$

Análogamente, para la sección de agotamiento Underwood definió Φ' como

$$\sum \frac{(\alpha'_{i,r})_x x_{i,B}}{(\alpha'_{i,r})_x - \Phi'} = 1 - (R'_x)_{\min} \qquad (12\text{-}31)$$

donde $R'_\infty = L'_\infty/B$ y la comilla hacen referencia a condiciones de la zona de contacto en la sección de agotamiento. En esta deducción Underwood supuso que las volatilidades relativas eran constantes en la región comprendida entre las dos zonas de contacto y que $(R_\infty)_{\min}$ y $(R'_\infty)_{\min}$ están relacionadas por la suposición de flujo molar constante en la región comprendida entre la entrada de la alimentación y el punto de contacto de la sección de rectificación, así como en la región comprendida entre la entrada de la alimentación y el punto de contacto de la sección de agotamiento. Por tanto,

$$(L'_x)_{\min} - (L_x)_{\min} = qF \qquad (12\text{-}32)$$

Con estas dos suposiciones críticas Underwood demostró que, por lo menos, existe una raíz común θ (siendo $\theta = \Phi = \Phi'$) entre (12-30) y (12-31).

La Ec. (12-30) es análoga a la siguiente ecuación deducida a partir de (12-25) y la relación $\alpha_{i,r} = K_i/K_r$

$$\sum \frac{(\alpha_{i,r})_\infty x_{i,D}}{(\alpha_{i,r})_\infty - L_\infty/[V_\infty(K_r)_\infty]} = 1 + (R_\infty)_{\min} \qquad (12\text{-}33)$$

donde $L_\infty/[V_\infty(K_r)_\infty]$ es el llamado ***factor de absorción*** para un componente de referencia en la zona del punto de contacto de la sección de rectificación. Aunque Φ es análogo al factor de absorción, para la obtención de $(R_\infty)_{\min}$ se utiliza una raíz diferente de Φ, tal como indican Shiras, Hanson y Gibson.[5]

La raíz común θ puede determinarse multiplicando (12-30) y (12-3 1) por ***D y B,*** respectivamente, sumando las dos ecuaciones, substituyendo (12-3 1) para eliminar $(R'_\infty)_{\min}$ y $(R_\infty)_{\min}$, y utilizando un balance global de componente $z_{i,F}F = x_{i,D}D + x_{i,B}B$ para obtener

$$\sum \frac{(\alpha_{i,r})_\infty z_{i,F}}{(\alpha_{i,r})_\infty - \theta} = 1 - q \qquad (12\text{-}34)$$

donde q es la condición térmica de la alimentación obtenida a partir de (8-32) y, por conveniencia, r se toma como el clave pesado, HK. Cuando solamente se distribuyen dos componentes clave, se resuelve iterativamente (12-34) para obtener una raíz θ que cumpla la condición $\alpha_{LK,HK} > \theta > 1$. Se obtiene entonces la relación de reflujo interno $(R_\infty)_{min}$ utilizando la siguiente modificación de (12-30)

$$\sum \frac{(\alpha_{i,r})_\infty x_{i,D}}{(\alpha_{i,r})_\infty - \theta} = 1 + (R_\infty)_{min}. \qquad (12\text{-}35)$$

Si se sospecha que hay distribución de algún componente no clave, no se pueden utilizar directamente en (12-35) los valores estimados de $x_{i,D}$. Esto ocurre especialmente cuando los componentes no clave tienen una volatilidad intermedia entre los dos componentes clave. En este caso se resuelve (12-34) para obtener m raíces de θ, siendo m uno menos que el número de componentes distribuidos. Además, cada raíz de θ está comprendida entre una pareja adyacente de volatilidades relativas de componentes distribuidos. Así, en el Ejemplo 12.4, se encontró que para reflujo mínimo se distribuye nC$_5$, pero en cambio no se distribuye iC$_4$ ni tampoco nC$_6$ y más pesados. Por tanto, son necesarias dos raíces de θ.

$$\alpha_{nC_4,iC_5} > \theta_1 > 1.0 > \theta_2 > \alpha_{nC_5,iC_5}$$

Con estas dos raíces se escribe dos veces (12-35) y se resuelven simultáneamente para obtener $(R_\infty)_{min}$ y el valor desconocido de $x_{nC_5,D}$. Por supuesto que la solución debe cumplir la condición $\Sigma x_{i,D} = 1$,0.

Una vez que se conoce la relación de reflujo interno $(R_\infty)_{min}$, la relación de reflujo externo se calcula por un balance de entalpía con (12-29). Esto requiere conocer las composiciones del punto de contacto de la sección de enriquecimiento. Underwood[8] demostró que

$$x_{i,\infty} = \frac{\theta x_{i,D}}{(R_\infty)_{min}[(\alpha_{i,r})_\infty - \theta]} \qquad (12\text{-}36)$$

con $y_{i,\infty}$ dada por (12-23). El valor de θ que se ha de utilizar en (12-36) es la raíz de (12-35) que cumple la desigualdad

$$(\alpha_{HNK,r})_\infty > \theta > 0$$

donde ***HNK*** se refiere al no clave más pesado en el destilado para reflujo mínimo. Esta raíz es igual a $L_\infty/[V_\infty(K_r)]$ en (12-33). Para alimentaciones con un amplio intervalo de puntos de ebullición, el reflujo externo puede ser considerablemente más alto que el reflujo interno. Bachelor[2] cita un caso en el que el reflujo externo es un 55% superior al reflujo interno.

Para la composición del punto de contacto de la sección de agotamiento Underwood obtiene

$$x'_{i,\infty} = \frac{\theta x_{i,B}}{[(R'_\infty)_{\min} + 1][(\alpha_{i,r})_\infty - \theta]} \tag{12-37}$$

donde en este caso θ es la raíz de (12-35) que cumple la desigualdad

$$(\alpha_{HNK,r})_\infty > \theta > 0$$

donde *HNK* se refiere al no clave más pesado en el producto de colas para el reflujo mínimo.

Debido a su relativa sencillez, las ecuaciones de Underwood del reflujo mínimo son ampliamente utilizadas para separaciones de la Clase 2, pero sin examinar muchas veces la posibilidad de distribución de los no clave. Además, con frecuencia se supone que $(R_\infty)_{\min}$ es igual a la relación de reflujo externa. Cuando no son válidas las suposiciones de volatilidad relativa constante y de flujo molar constante en las regiones comprendidas entre las dos zonas del punto de contacto, los valores de la relación de reflujo mínima calculados a partir de las ecuaciones de Underwood para separaciones de la Clase 2 pueden tener un error considerable debido a la sensibilidad de (12-34) para el valor de q, tal como se verá en el Ejemplo 12.5. Cuando las suposiciones de Underwood son válidas y se obtiene un valor negativo para la relación de reflujo mínimo, este hecho se puede interpretar como que la sección de rectificación no es necesaria para obtener la separación especificada. Las ecuaciones de Underwood muestran que el reflujo mínimo depende principalmente de la condición de la alimentación y de la volatilidad relativa y, en menor grado, de la separación a alcanzar entre los dos componentes clave. Aun para una separación perfecta, existe una finita relación de reflujo mínima.

Barnes, Hanson y King[9] ampliaron el método de Underwood para columnas de destilación con alimentaciones múltiples. Se dispone también de métodos exactos de cálculo con ordenador para la determinación del reflujo mínimo.[2,10] Para los cálculos rigurosos de destilación para las condiciones de reflujo real utilizando los métodos de ordenador que se describen en el Capítulo 15, no es esencial el conocimiento del reflujo mínimo, pero en cambio el número mínimo de etapas de equilibrio resulta de gran utilidad.

Ejemplo 12.5 Repítase el Ejemplo 12.4 suponiendo una separación de la Clase 2 y utilizando las correspondientes ecuaciones de Underwood. Compruébese la validez de las suposiciones de Underwood. Calcúlese también la relación de reflujo externa.

Solución. De acuerdo con los resultados del Ejemplo 12.4, se supone que el único componente no clave que se distribuye es el n-pentano. Admitiendo que la temperatura de 180°F

de la alimentación resulta razonable para calcular las volatilidades relativas en la zona de contacto, se obtienen los siguientes valores a partir de las Figs. 12.3 y 12.6,

Especie i	$z_{i,F}$	$(\alpha_{i,HK})_\infty$
iC_4	0.0137	2.43
nC_4 *(LK)*	0.5113	1.93
iC_5 *(HK)*	0.041 1	1.00
nC_5	0.0171	0.765
nC_6	0.0262	0.362
nC_7	0.0446	0.164
nC_8	0.3106	0.0720
nC_9	0.0354	0.0362
	1.0000	

El valor de q para la alimentación se supone que es la fracción molar de líquido en la alimentación sometida a flash. Según el Ejemplo 12.1, $q = 1 - 0{,}1334 = 0{,}8666$. Aplicando (12-34), se obtiene

$$\frac{2.43(0.0137)}{2.43-\theta} + \frac{1.93(0.5113)}{1.93-\theta} + \frac{1.00(0.0411)}{1.00-\theta} + \frac{0.765(0.0171)}{0.765-\theta} + \frac{0.362(0.0262)}{0.362-\theta} + \frac{0.164(0.0446)}{0.164-\theta} + \frac{0.072(0.3106)}{0.072-\theta} + \frac{0.0362(0.0354)}{0.0362-\theta} = 1 - 0.8666$$

Resolviendo esta ecuación por un método de Newton confinado para dos raíces de θ que cumplan

$$\alpha_{nC_4,iC_5} > \theta_1 > \alpha_{iC_5,iC_5} > \theta_2 > \alpha_{nC_5,iC_5}$$

o bien

$$1.93 > \theta_1 > 1.00 > \theta_2 > 0.765$$

$\theta_1 = 1{,}04504$ y $\theta_2 = 0{,}78014$. Puesto que los flujos de nC_4 e iC_5 en el destilado están especificados (442 y 13 lb-mol/h, respectivamente), es preferible utilizar la siguiente forma de (12-35)

$$\sum_i \frac{(\alpha_{i,r})_\infty (x_{i,D} D)}{(\alpha_{i,r})_\infty - \theta} = D + (L_\infty)_{\min} \qquad \textbf{(12-38)}$$

con la restricción

$$\sum_i (x_{i,D} D) = D \qquad (12\text{-}39)$$

Suponiendo que $x_{i,D}D$ es igual a 0,0 para los componentes mas pesados que nC$_5$ y 12,0 lb-mol/h para iC$_4$, se encuentra que estas dos relaciones dan lugar a las tres ecuaciones lineales siguientes

$$D + (L_\infty)_{min} = \frac{2.43(12)}{2.43 - 1.04504} + \frac{1.93(442)}{1.93 - 1.04504} + \frac{1.00(13)}{1.00 - 1.04504} + \frac{0.765(x_{nC_5,D}D)}{0.765 - 1.04504}$$

$$D + (L_\infty)_{min} = \frac{2.43(12)}{2.43 - 0.78014} + \frac{1.93(442)}{1.93 - 0.78014} + \frac{1.00(13)}{1.00 - 0.78014} + \frac{0.765(x_{nC_5,D}D)}{0.765 - 0.78014}$$

$$D = 12 + 442 + 13 + (x_{nC_5,D}D)$$

Resolviendo estas tres ecuaciones se obtiene

$$x_{nC_5,D}D = 2.56 \text{ lb-mol/h}$$
$$D = 469.56 \text{ lb-mol/h}$$
$$(L_\infty)_{min} = 2\,19.8 \text{ lb-mol/h}$$

El flujo de nC$_5$ en el destilado es muy próximo al valor 2,63 calculado en el Ejemplo 12.4, si se supone una separación de la Clase 1. La relación de reflujo interno mínima en el punto de contacto de la sección de rectificación es considerablemente menor que el valor 389 calculado en el Ejemplo 12.4 y también mucho menor que el valor real de 298 encontrado por Bachelor.[2] La principal razón para la discrepancia entre el valor de 219,8 y el verdadero valor de 298 es la no validez de la suposición de flujo molar constante. Bachelor[2] calculó las velocidades de flujo y las temperaturas para la región del punto de contacto que se muestran en la Fig. 12.9. La temperatura media de la región comprendida entre las dos regiones de contacto es 152°F (66,7°C), que es notablemente inferior a la temperatura de flash de la alimentación. La alimentación relativamente caliente da lugar a una vaporización adicional en la zona de alimentación. El valor efectivo de q en la región comprendida entre los puntos de contacto se obtiene a partir de (8-29)

$$q_{ef} = \frac{L'_\infty - L_\infty}{F} = \frac{896.6 - 296.6}{876.3} = 0.685$$

Este valor es considerablemente menor que el de q igual a 0,8666 basado en las condiciones de alimentación sometida a flash. Por otra parte, el valor de $\alpha_{LK,HK}$ a 152°F (66,7°C) no es muy diferente del valor 180°F (82,2°C). Si se repite este ejemplo utilizando un valor de q igual a 0,685, el valor que resulta para $(L_\infty)_{min}$ es 287,3 lb-mol/h, que es solamente un 3,6% inferior al verdadero valor de 298. Desafortunadamente, este procedimiento corregido no se puede aplicar en la práctica debido a que no se puede determinar fácilmente el verdadero valor de q.

Para calcular la relación de reflujo externo a partir de (12-29), es preciso calcular las composiciones del punto de contacto de la sección de rectificación a partir de (12-36) y (12-23).

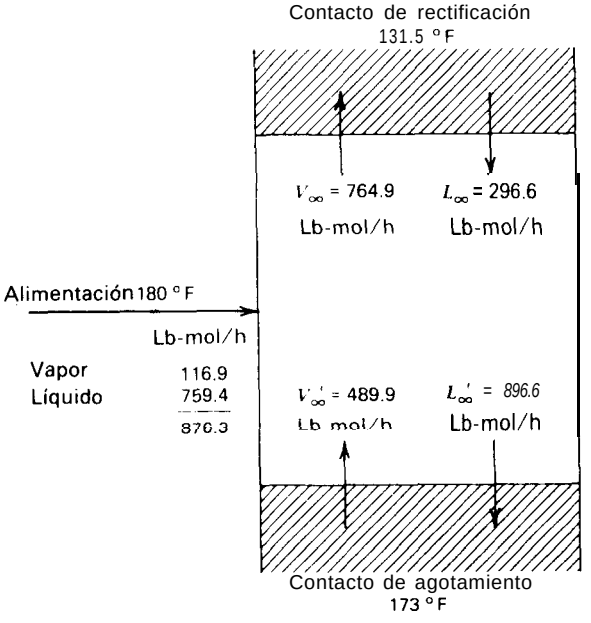


Figura 12.9 Condiciones de la región del punto de contacto para el Ejemplo 12.5 según los cálculos de Bachelor. [J. B. Bachelor, *Petroleum Refiner, 36* (6), 161-170 (1957).]

La raíz de θ que se ha de utilizar en (12-36) se obtiene a partir de la versión de (12-35) utilizada anteriormente. Por tanto

$$\frac{2.43(12)}{2.43-\theta}+\frac{1.93(442)}{1.93-\theta}+\frac{1.00(13)}{1.00-\theta}+\frac{0.765(2.56)}{0.765-\theta}=469.56+219.8$$

donde $0{,}765 > \theta > 0$. Resolviendo se obtiene $\theta = 0{,}5803$. Las composiciones del líquido del punto de contacto se obtienen a partir de la siguiente forma de (12-36)

$$x_{i,\infty}=\frac{\theta(x_{i,D}D)}{(L_\infty)_{\min}[(\alpha_{i,r})_\infty-\theta]}$$

con $(L_\infty)_{\min} = 219{,}8$ lb-mol/h
Para iC$_4$

$$x_{iC_4,\infty}=\frac{0.5803(12)}{219.8(2.43-0.5803)}=0.0171$$

Mediante una combinación dc (12-23) y (12-24),

$$y_{i,r}=\frac{x_{i,L_r}L_r+x_{i,D}D}{L_r+D}$$

Para iC$_4$

$$y_{iC_4,r}=\frac{0.0171(219.8)+12}{219.8+469.56}=0.0229$$

Análogamente, las fracciones molares de los otros componentes que aparecen en el destilado son

Componente	$x_{i,\infty}$	$y_{i,\infty}$
iC_4	*0.0171*	*0.0229*
nC_4	*0.8645*	*0.9168*
iC_5	*0.0818*	*0.0449*
nC_5	*0.0366*	*0.0154*
	1.0000	*1.0000*

La temperatura del punto de contacto de la sección de rectificación se obtiene bien mediante un cálculo de la temperatura del punto de burbuja para $x_{i,\infty}$ o bien de la temperatura del punto de rocío para $y_{i,\infty}$. El resultado es 126°F. Análogamente, la temperatura del líquido destilado (punto de burbuja) y la temperatura del vapor que sale de la etapa superior (punto de rocío) se calculan ambas para ser aproximadamente 123°F. Puesto que las temperaturas del destilado y del punto de contacto de la sección de rectificación son muy próximas, es de esperar que $(R_\infty)_{min}$ y $(R_{min})_{externo}$ sean casi idénticas. Bachelor[2] obtuvo un valor de 292 lb-mol/h para el reflujo externo y 298 lb-mol para el reflujo interno.

□

Relación real de reflujo y etapas teóricas

Para alcanzar una separación especificada entre dos componentes clave, tanto la relación de reflujo como el número de etapas teóricas tienen que ser superiores a sus valores mínimos. La relación real de reflujo se establece ordinariamente por consideraciones económicas como un mútiplo del reflujo mínimo. Se determina entonces el correspondiente número de etapas teóricas utilizando un adecuado método analítico o gráfico, o bien, tal como se estudia en esta sección, por medio de una ecuación empírica. Sin embargo, no existe una razón por la cual el número de etapas teóricas no pueda especificarse como un múltiplo del número mínimo de etapas y calcular el correspondiente reflujo real por la misma relación empírica. Tal como se muestra en la Fig. 12.10, tomada de Fair y Bolles," el valor óptimo de R/R_{min} es aproximadamente 1,05. Sin embargo, las condiciones casi óptimas se extienden a un intervalo relativamente amplio de valores mayores de R/R_{min}. En la práctica, los superfraccionadores que requieren un gran número de etapas se diseñan habitualmente para un valor de R/R_{min} de aproximadamente 1,10, mientras que las separaciones que requieren un corto número de etapas se diseñan para un valor de R/R_{min} de aproximadamente 1,50. Para casos intermedios, una regla comúnmente utilizada es tomar R/R_{min} igual a 1,30.

El número de etapas de equilibrio que se requieren para la separación de una mezcla binaria, suponiendo volatilidad relativa constante y flujo molar constante, depende de $z_{i,F}$, $x_{i,D}$, $x_{i,B}$, q, R y α. A partir de (12.1 1), para una mezcla binaria, N_{min}

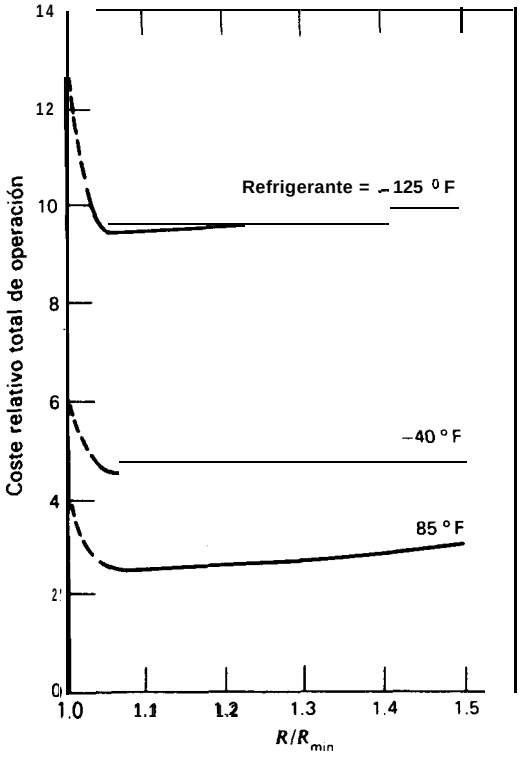


Figura 12.10 Efecto de la relación de reflujo sobre el coste. [J. R. Fair y W. L. Bolles, *Chem. Eng.*, 75 (9), 156-178 (April 22, 1968).]

depende de $x_{i,D}$, $x_{i,B}$ y α, mientras que $R_{\min}$ depende de $z_{i,F}$, $x_{i,D}$, q y α. Consecuentemente, numerosos investigadores han supuesto correlaciones empíricas de la forma

$$N = N\{N_{\min}\{x_{i,D}, x_{i,B}, \alpha\}, R_{\min}\{z_{i,F}, x_{i,D}, q, \alpha\}, R\}$$

También han supuesto que debe existir una correlación de este tipo para sistemas multicomponentes casi ideales, donde las variables adicionales de composición de la alimentación y las volatilidades relativas de los componentes no clave influyen también sobre el valor de $R_{\min}$.

La correlación de mayor éxito y más sencilla de este tipo es la desarrollada por Gilliland,[12] ligeramente modificada después por Robinson y Gilliland.[13] La correlación se muestra en la Fig. 12.11, donde las tres series de puntos de datos, que están basados en cálculos exactos, son los puntos originales de Gilliland[12] y los puntos para sistemas multicomponentes de Brown y Martin[14] y de Van Winkle y Todd.[15] Los 61 puntos experimentales cubren los siguientes intervalos de condiciones.

1. Número de componentes: 2 a ll.

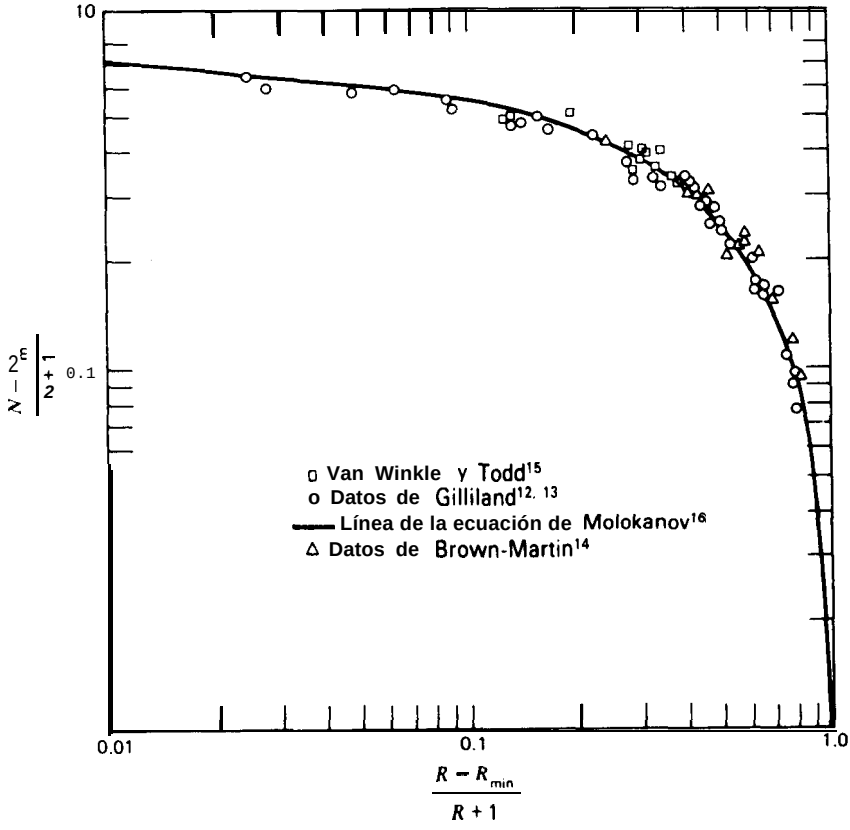


Figura 12.11 Comparación de la correlación de Gilliland con cálculos rigurosos.

2. q: 0,28 a 1,42.
3. Presión: vacío hasta 600 psig.
4. α: 1,1 a 4,05.
5. R_{min}: 0,53 a 9,09.
6. N_{min}: 3,4 hasta 60,3.

La línea que pasa por los datos representa la ecuación desarrollada por Molokanov et al.[16]

$$Y = \frac{N - N_{min}}{N + 1} = 1 - \exp\left[\left(\frac{1 + 54.4X}{11 + 117.2X}\right)\left(\frac{X - 1}{X^{0.5}}\right)\right] \qquad (12\text{-}40)$$

donde

$$X = \frac{R - R_{min}}{R + 1}$$

Esta ecuación se cumple para los puntos extremos (Y = 0, $X = 1$) e (Y = 1, $X = 0$). Para el valor de R/R_{min} próximo al óptimo de 1,3, la Fig. 12.11 predice una relación óptima para N/N_{min} de aproximadamente 2. El valor de N incluye una etapa para un ebullidor parcial y otra para un condensador parcial.

La correlación de Gilliland resulta muy útil para una exploración preliminar de las variables de diseño. Aunque no ha sido propuesta con fines de diseño final, la correlación de Gilliland se ha utilizado para diseñar muchas de las columnas actualmente existentes para separaciones de mezclas multicomponentes sin recurrir a los cálculos exactos etapa a etapa. En la Fig. 12.12, una nueva representación de la correlación en coordenadas lineales muestra como un pequeño aumento inicial de *R* por encima de R_{min} da lugar a un gran descenso de *N*, pero posteriores variaciones de *R* tienen un efecto mucho menor sobre N. El codo de la Fig. 12.12 se corresponde muy aproximadamente con el valor óptimo de R/R_{min} de la Fig. 12.10.

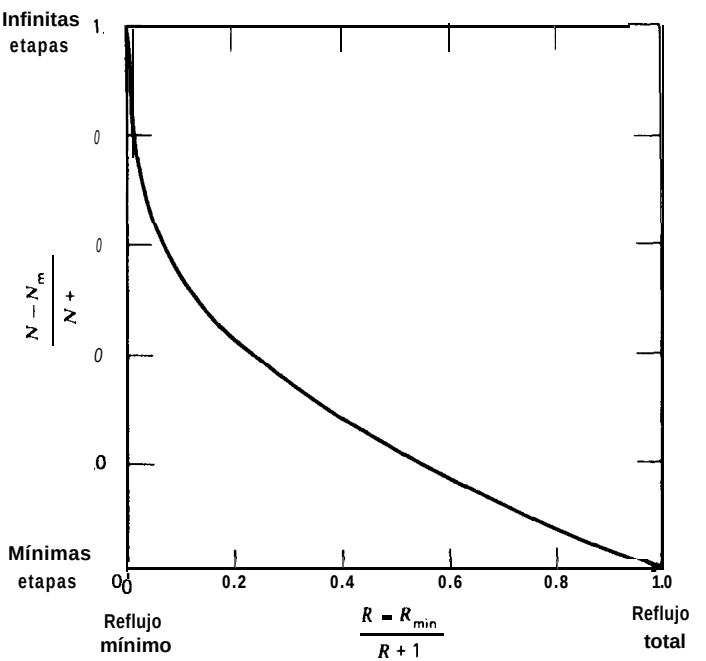


Figura 12.12 Correlación de Gilliland en coordenadas lineales.

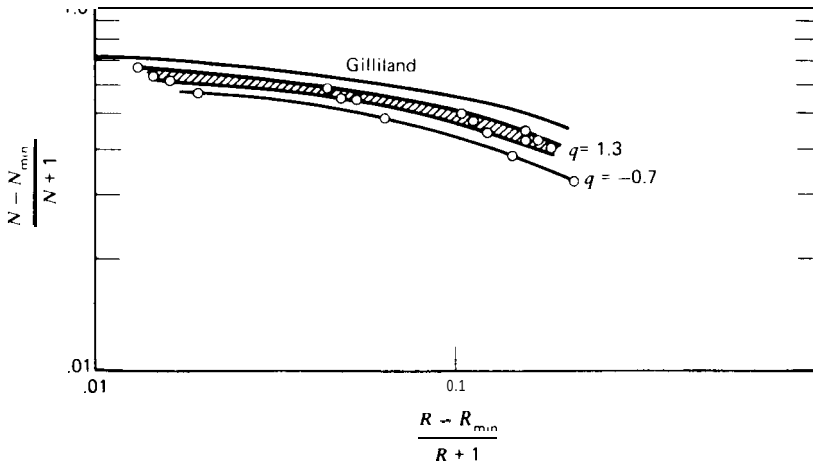


Figura 12.13 Efecto de la condición de la alimentación sobre la correlación de Gilliland. [G. Guerrerri, ***Hydrocarbon Processing, 48*** (8), 137-142 (August, 1969).]

Robinson y Gilliland[13] indican que una correlación más exacta habría de utilizar un parámetro en el que intervenga la condición de la alimentación q. Este efecto se muestra en la Fig. 12.13 utilizando puntos tomados de Guerreri[17] para la separación nítida de mezclas de benceno y tolueno. Los datos, que cubren las condiciones de la alimentación desde líquido subenfriado hasta vapor sobrecalentado (q desde 1,3 hasta −0,7), muestran una tendencia hacia la disminución del número de etapas necesarias al aumentar la vaporización de la alimentación. La correlación de Gilliland parece conducir a resultados conservadores para alimentaciones que tienen valores bajos de q. Donnell y Cooper[18] indican que este efecto de q solamente es importante cuando el α entre los componentes clave es elevada o cuando el contenido de componentes volátiles en la alimentación es pequeño.

Con la ecuación de Gilliland se puede presentar un serio problema cuando el agotamiento es mucho más importante que la rectificación. Por ejemplo, Oliver[19] considera un ficticio caso binario con especificaciones de $z_F = 0{,}05$, $x_D = 0{,}40$, $x_B = 0{,}001$, $q = 1$, $\alpha = 5$, $R/R_{min} = 1{,}20$, y flujo molar constante. Mediante cálculos exactos se encuentra $N = 15{,}7$. Según la ecuación de Fenske, $N_{min} = 4{,}04$ y según la ecuación de Underwood, $R_{min} = 1{,}21$. A partir de (12-40) para la correlación de Gilliland, $N = 10{,}3$, que es un 34% inferior al valor exacto. Esta limitación, que se debe a ignorar la vaporización, fue estudiada por Strangio y Treybal,[20] quienes presentaron un método más exacto para estos casos.

Ejemplo 12.6 Utilícese la correlación de Gilliland para estimar las etapas teóricas necesarias para el desbutanizador de los Ejemplos 12.1, 12.2 y 12.5 para un reflujo externo de

379 lb-mol/h (un 30% superior al valor exacto del reflujo mínimo calculado por Bachelor), de acuerdo con los siguientes esquemas:

(a) Ecuación de Fenske para N_{min}; ecuación de Underwood para R_{min}.

(b) Ecuación de Winn para N_{min}; ecuación de Underwood para R_{min}.

(c) Ecuación de Winn para N_{min}; valor exacto de R_{min}.

Solución. A partir de los ejemplos citados se obtienen los valores de R_{min} y $(R - R_{min})/(R + 1)$ para los diferentes casos utilizando un flujo de destilado de 469,56 lb-mol/h de acuerdo con el Ejemplo 12.5. Por tanto, $R = 379{,}6/469{,}56 = 0{,}808$.

Caso	R_{min}	$\frac{R - R_{min}}{R + 1} = X$
(a)	0.479	0.182
(b)	0.479	0.182
(c)	0.622	0.103

Según (12-40) para el Caso (a)

$$\frac{N - N_{min}}{N + 1} = 1 - \exp\left[\left(\frac{1 + 54.4(0.182)}{11 + 117.2(0.182)}\right)\left(\frac{0.182 - 1}{0.182^{0.5}}\right)\right] = 0.476$$

$$N = \frac{8.88 + 0.476}{1 - 0.476} = 17.85$$

Análogamente, para los demás casos, se obtienen los siguientes resultados, donde N - 1 corresponde a las etapas de equilibrio de la torre descontando una etapa teórica para el calderín, pero sin considerar etapa para el condensador total.

Case	N_{min}	N	N - 1
(a) (Fenske-Underwood)	8.88	17.85	16.85
(b) (Winn-Underwood)	7.65	15.51	14.51
(c) (Winn–Exact R_{min})	7.65	18.27	17.27

Aunque los valores de N para los Casos (a) y (c) son próximos, es preciso tener en cuenta que como no se conocía el valor exacto de R_{min} se ha utilizado un valor de R igual a 1,3 veces el valor de R_{min} obtenido por el método de Underwood, de forma que el valor de R habría sido 292 lb-mol/h. Pero, por coincidencia, este valor es solamente el verdadero reflujo mínimo y, por tanto, no se alcanzaría la separación deseada.

c l

Localización de la etapa de alimentación

En la aplicación de la correlación de Gilliland está implícita la especificación de que las etapas teóricas están óptimamente distribuidas entre las secciones de rectificación y agotamiento. Tal como han sugerido Brown y Martin,[14] la etapa óptima de alimentación se puede localizar suponiendo que la relación entre las etapas por

encima y por debajo de la alimentación es la misma que la obtenida aplicando la ecuación de Fenske para las secciones separadas, operando a reflujo total, para obtener

$$\frac{N_R}{N_S} \simeq \frac{(N_R)_{\min}}{(N_S)_{\min}} = \frac{\log\left[(x_{LK,D}/z_{LK,F})(z_{HK,F}/x_{HK,D})\right] \log\left[(\alpha_B\alpha_F)^{1/2}\right]}{\log\left[(z_{LK,F}/x_{LK,B})(x_{HK,B}/z_{HK,F})\right] \log\left[(\alpha_D\alpha_F)^{1/2}\right]} \qquad (12\text{-}41)$$

Desafortunadamente, (12-41) sólo se cumple para alimentaciones y separaciones aproximadamente simétricas.

Una aproximación razonablemente buena de la localización de la etapa óptima de alimentación puede obtenerse utilizando la ecuación empírica de Kirkbride[21]

$$\frac{N_R}{N_S} = \left[\left(\frac{z_{HK,F}}{z_{LK,F}}\right)\left(\frac{x_{LK,B}}{x_{HK,D}}\right)^2\left(\frac{B}{D}\right)\right]^{0.206} \qquad (12\text{-}42)$$

Un test de ambas ecuaciones para condiciones extremas lo constituye el problema de la mezcla ficticia binaria de Oliver citado en la sección precedente. Los cálculos exactos realizados, por Oliver y los obtenidos con (12-41) y (12-42) conducen a los siguientes resultados

Método	N_R/N_S
Exacto	0.08276
Kirkbride (12-42)	0.1971
Relación de Fenske (12-41)	0.6408

Aunque el resultado de la ecuación de Kirkbride no es muy satisfactorio, el método de Fenske es mucho peor.

Ejemplo 12.7 Utilícese la ecuación de Kirkbride para determinar la localización de la etapa de alimentación del desbutanizador del Ejemplo 12.1, suponiendo que el número de etapas de equilibrio necesarias es de 18,27.

Solución. Supóngase que la distribución de productos calculada en el Ejemplo 12.2, basada en la ecuación de Winn para las condiciones de reflujo total, es una buena aproximación de las composiciones del destilado y de las colas para las condiciones de reflujo real. Por tanto,

$$x_{nC_4,B} = \frac{6.0}{408.5} = 0.0147$$

$$x_{iC_5,D} = \frac{13}{467.8} = 0.0278$$

$$D = 467.8 \text{ lb-mol/h}$$

$$B = 408.5 \text{ lb-mol/h}$$

A partir de la Fig. 12.3

$$z_{nC_4,F} = 448/876.3 = 0.5112$$
$$z_{iC_5,F} = 36/876.3 = 0.0411$$

A partir de (12-42)

$$\frac{N_R}{N_S} = \left[\left(\frac{0.0411}{0.5112}\right)\left(\frac{0.0147}{0.0278}\right)^2\left(\frac{408.5}{467.8}\right)\right]^{0.206} = 0.445$$

Por tanto,

$$N_R = \frac{0.445}{1.445}(18.27) = 5.63 \text{ etapas}$$
$$N_S = 18.27 - 5.63 = 12.64 \text{ etapas}$$

Redondeando el número de etapas que se requieren se encuentra una etapa correspondiente al calderín, 12 etapas por debajo de la alimentación y 6 etapas por encima de la alimentación.

c l

Distribución de componentes no clave para reflujo real

Para mezclas níulticomponentes, todos los componentes se distribuyen en alguna proporción entre el destilado y las colas para las condiciones de reflujo total. Sin embargo, para las condiciones de reflujo mínimo, no se distribuye ninguno, o solamente unos pocos de los componentes no clave. En la Fig. 12-14 se muestran las relaciones de distribución para estas dos condiciones límite para el ejemplo del desbutanizador. Para las condiciones de reflujo total, los resultados de la ecuación de Fenske del Ejemplo 12.3 se sitúan sobre una línea recta en coordenadas log-log. Para las condiciones de reflujo mínimo, los resultados de la ecuación de Underwood del Ejemplo 12.5 corresponden a la línea de trazos.

Cabría esperar que la curva de distribución de productos para las condiciones de reflujo real estuviese comprendida entre las dos curvas límite. Sin embargo, tal como han demostrado Stupin y Lockhart,[22] las distribuciones de productos en destilación son complejas. En la Fig. 12.15 se muestra un resultado típico. Para una relación de reflujo próxima a la mínima, la distribución de productos (Curva 3) está comprendida entre las dos curvas límite (Curvas 1 y 4). Sin embargo, para una relación de reflujo elevada, la distribución de un componente no clave (Curva 2) puede en realidad estar situada fuera de los límites, dando lugar a una separación inferior.

Para el comportamiento de la distribución de productos de la Fig. 12.15, Stupin y Lockhart dan una explicación que es consistente con la correlación de Gilliland de la Fig. 12. ll. Cuando, a partir de reflujo total, disminuye la relación de reflujo manteniendo las separaciones especificadas de los dos componentes clave, las etapas de equilibrio necesarias aumentan sólo ligeramente al principio, para hacerlo después rápidamente al acercarse al reflujo mínimo. Inicialmente, grandes descensos de la relación de reflujo no pueden ser adecuadamente compensados aumentando las etapas. Esto da lugar a una inferior distribución de los componentes no

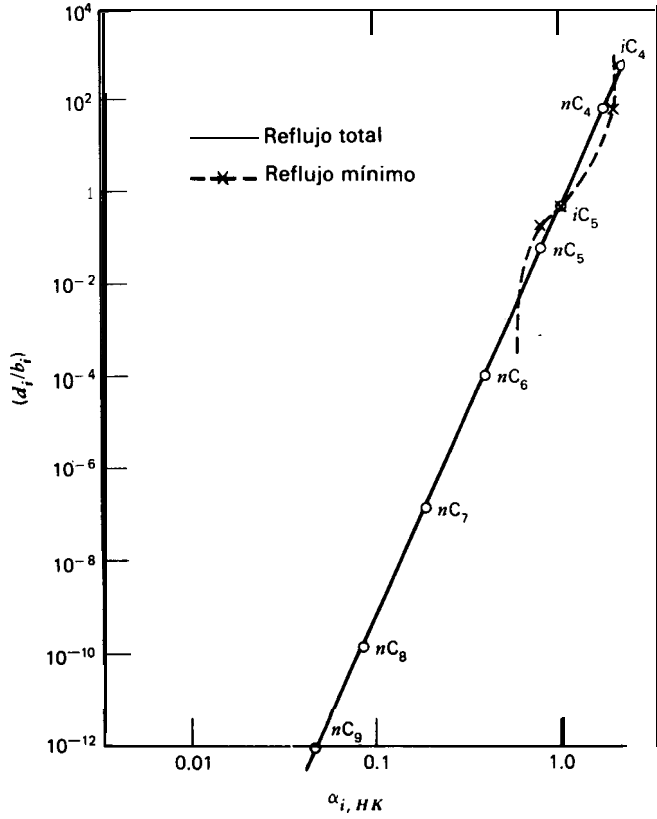


Figura 12.14 Relaciones de la distribución de componentes para condiciones extremas de destilación.

clave. Sin embargo, al acercarse al reflujo mínimo, disminuciones comparativamente pequeñas del reflujo son compensadas con creces por grandes aumentos de las etapas de equilibrio, y la separación de componentes no clave resulta superior a la correspondiente a reflujo total. Parece razonable suponer que, para una relación de reflujo próxima a la óptima de 1,3, la distribución de componentes no clave es cercana a la estimada por las ecuaciones de Fenske o de Winn para las condiciones de reflujo total.

12.2 Cascadas de múltiple etapa en contracorriente - Métodos de grupo

Muchos separadores de sistemas multicomponentes están formados por cascadas de etapas donde las dos fases que se ponen en contacto circulan en contracorriente.

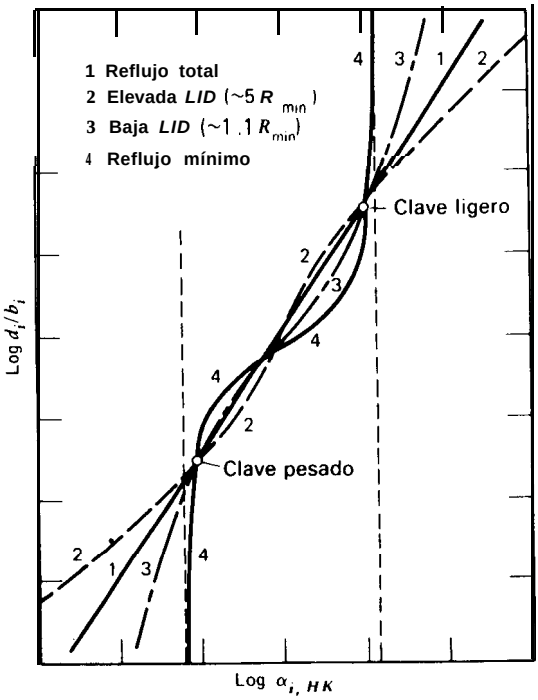


Figura 12.15 Relación de distribución de componentes para distintas relaciones de reflujo.

Se han desarrollado métodos aproximados de cálculo para relacionar las composiciones de las corrientes de entrada y salida de las cascadas con el número de etapas de equilibrio que se requieren. Estos procedimientos aproximados reciben el nombre de ***métodos de*** grupo, debido a que consideran solamente un tratamiento global de las etapas de la cascada sin tratar los cambios detallados de temperatura y composición en las etapas individuales. En esta sección se consideran cascadas sencillas utilizadas para absorción, stripping, extracción líquido-líquido y lixiviación. En la Sección 1.5 se ha presentado un tratamiento introductorio de la cascada de extracción líquido-líquido en contracorriente.

El método de grupo se debe a Kremser,[23] quien dedujo balances globales de materia para las especies de un absorbedor de etapa múltiple en contracorriente. El método fue mejorado en posteriores trabajos de Souders y Brown,[24] Horton y Franklin" y de Edmister.[26] El tratamiento que se presenta aquí es similar al de Edmister[27] para aplicación general a las operaciones de separación vapor-líquido. Un tratamiento de Smith y Brinkley[28] incide fundamentalmente sobre las separaciones líquido-líquido.

Consideremos primeramente la cascada en contracorriente de N etapas adiabáticas de equilibrio, que se representa en la Fig. 12.16*a*, para absorber las especies

presentes en el vapor que entra. Supóngase que estas especies están ausentes en el líquido que entra. Las etapas se numeran de cabeza a cola. Un balance de materia aplicado a la parte superior del absorbedor, incluyendo las etapas 1 a N - 1, para una especie cualquiera que se absorbe, conduce a

$$v_N = v_1 + l_N , \tag{12-43}$$

donde

$$v = vV \tag{12-44}$$

$$l = xL \tag{12-45}$$

y $l_o = 0$. A partir de consideraciones de equilibrio para la etapa N

$$y_N = K_N x_N \tag{12-46}$$

Combinando (12-44), (12-45) y (12-46), se obtiene

$$v_N = \frac{l_N}{(L_N/K_N V_N)} \tag{12-47}$$

Se define un factor ***de absorción*** A, para una etapa y componente dados, por

$$A = \frac{L}{KV} \tag{12-48}$$

Combinando (12-47) y (12-48), se obtiene

$$v_N = l_N/A_N \tag{12-49}$$

Substituyendo (12-49) en (12-43)

$$l_N = (l_{N-1} + v_1)A_N \tag{12-50}$$

La velocidad de flujo interno l_{N-1} se puede estimar aplicando balances de materia a secciones cada vez más pequeñas de la parte superior de la cascada. Para las etapas 1 a $N - 2$,

$$l_{N-1} = (l_{N-2} + v_1)A_{N-1} \tag{12-51}$$

Substituyendo (12-51) en (12-50), se obtiene

$$l_N = l_{N-2}A_{N-1}A_N + v_1(A_N + A_{N-1}A_N) \tag{12-52}$$

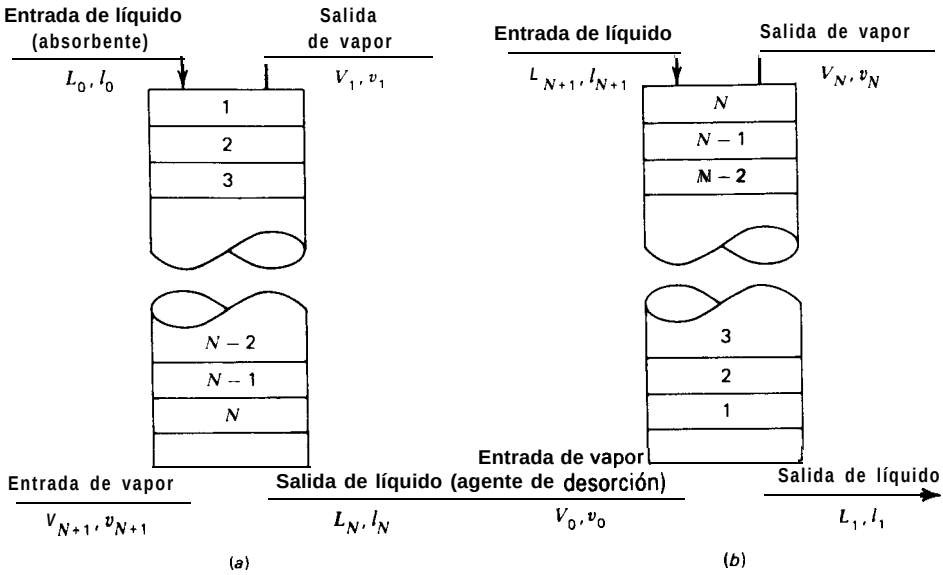


Figura 12.16 **Cascadas** en contracorriente de N etapas adiabáticas. (a) Absorbedor. *(b)* Desorbedor.

Continuando este proceso hasta la etapa superior, donde $l_1 = v_1 A_1$, la Ec. (12-52) se convierte finalmente en

$$l_N = v_1(A_1A_2A_3 \ldots A_N + A_2A_3 \ldots A_N + A_3 \ldots A_N + \cdots + A_N) \qquad (12\text{-}53)$$

Una forma más útil se obtiene combinando (12-53) con el balance global de componente

$$l_N = v_{N+1} - v_1 \qquad (12\text{-}54)$$

para dar una ecuación para el vapor que sale en función del vapor que entra y la fracción de recuperación

$$v_1 = v_{N+1}\phi_A \qquad (12\text{-}55)$$

donde, por definición, la fracción de recuperación es

$$\phi_A = \frac{}{A_1A_2A_3 \ldots A_N + A_2A_3 \ldots A_N + A_3 \ldots A_N + \cdots + A_N + 1} = \frac{\text{fracción de la especie en el vapor que entra que no es absorbida}}{} \qquad (12\text{-}56)$$

En el método de grupo, un *factor de absorción efectivo medio* A_e substituye a los factores de absorción aislados de cada etapa. La Ec. (12-56) se transforma entonces en

$$\phi_A = \frac{1}{A_e^N + A_e^{N-1} + A_e^{N-2} + \cdots + A_e + 1} \tag{12-57}$$

Al multiplicar y dividir por $(A_e - 1)$ la Ec. (12-57) se reduce a

$$\phi_A = \frac{A_e - 1}{A_e^{N+1} - 1} \tag{12-58}$$

La Fig. 12.17, tomada de Edmister,[27] es una representación gráfica de (12-58) con una escala de probabilidad para ϕ_A, una escala logarítmica para A_e y N como parámetro. Esta gráfica, en coordenadas lineales, fue primeramente propuesta por Kremser.[23]

Consideremos ahora el desorbedor en contracorriente que se muestra en la Fig. 12.16*b*. Supóngase que los componentes desorbidos del líquido están ausentes en el vapor que entra e ignórese la condensación o absorción del agente de desorción. En este caso, las etapas se numeran de cabeza a cola con el fin de facilitar la deducción. Las ecuaciones para desorción se deducen de una forma análoga como para el caso de absorción. Los resultados son

$$l_1 = l_{N+1}\phi_S \tag{12-59}$$

donde

$$\phi_S = \frac{S_e - 1}{S_e^{N+1} - 1} \tag{12-60}$$

$$S = \frac{KV}{L} = \frac{1}{A} \tag{12-61}$$

La Fig. 12.17 se aplica también a (12-60).

Absorbedores

Tal como se muestra en la Fig. 12.18 los absorbedores se acoplan frecuentemente con desorbedores o columnas de destilación para permitir la regeneración o recirculación del absorbente. Puesto que la acción de desorción no es perfecta, el absorbente que entra en el absorbedor contiene las especies presentes en el vapor que entra en el absorbedor. El vapor que asciende a través del absorbedor puede desorber estas especies así como las especies absorbidas ya que entran con la reposición del líquido absorbente. Una ecuación general para el absorbedor se obtiene combinando (12-55) para la absorción de las especies procedentes del vapor que entra con una forma modificada de (12-59) para la desorción de las mismas especies

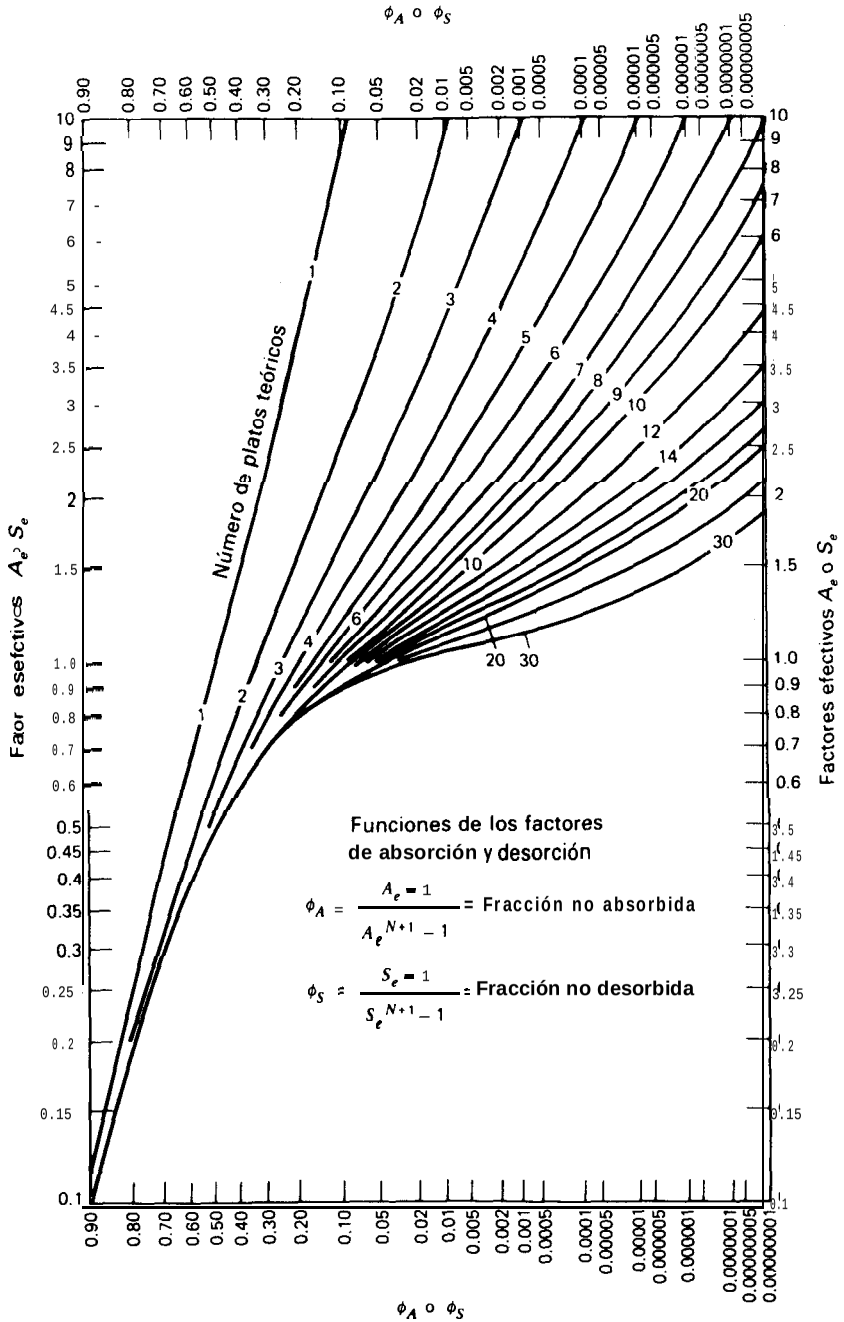


Figura 12.17 Factores de absorción y desorción. [W. C. Edmister, *AIChE J., 3. 165-171* (1957).]

procedentes del líquido que entra. Para las etapas numeradas de cabeza a cola, como en la Fig. 12.16*a*, la Ec. (12-59) se transforma en

$$l_N = l_0\phi_S \tag{12-62}$$

o bien, puesto que

$$\begin{aligned} l_0 &= v_1 + l_N \\ v_1 &= l_0(1 - \phi_S) \end{aligned} \tag{12-63}$$

El balance total en el absorbedor para un componente que aparece tanto en el vapor como en el líquido que entran se obtiene sumando (12-55) y (12-63)* para obtener

$$v_1 = v_{N+1}\phi_A + l_0(1 - \phi_S) \tag{12-64}$$

que generalmente se aplica para cada componente del vapor que entra en el absorbedor. La Ec. (12-62) se utiliza para las especies que solamente entran con el líquido.

Con el fin de obtener valores de ϕ_A y ϕ_S para su utilización en (12-62) y (12-64), se requieren expresiones para A_e y S_e. Estas expresiones se pueden obtener a partir de ecuaciones deducidas por Edmister[26]

$$A_e = [A_N(A_1 + 1) + 0.25]^{1/2} - 0.5 \tag{12-65}$$

$$S_e = [S_1(S_N + 1) + 0.25]^{1/2} - 0.5 \tag{12-66}$$

donde los números de las etapas hacen referencia a la Fig. 12.16*a*. Estas ecuaciones son exactas para un absorbedor adiabático con dos etapas y constituyen aproximaciones razonablemente buenas para absorbedores adiabáticos con más de dos etapas.

Los valores de A y S para las etapas superior e inferior están basados en temperaturas supuestas y en los flujos molares totales de vapor y líquido que salen de las etapas. Los flujos totales se pueden estimar a partir de las siguientes ecuaciones de Horton y Franklin,"

$$V_2 = V_1\left(\frac{V_{N+1}}{V_1}\right)^{1/N} \tag{12-67}$$

$$L_1 = L_0 + V_2 - v, \tag{12-68}$$

$$V_N = V_{N+1}\left(\frac{V_1}{V_{N+1}}\right)^{1/N} \tag{12-69}$$

* La Ec. (12-63) desprecia la presencia de las especies en el vapor que entra porque ya se han considerado en (12-55).

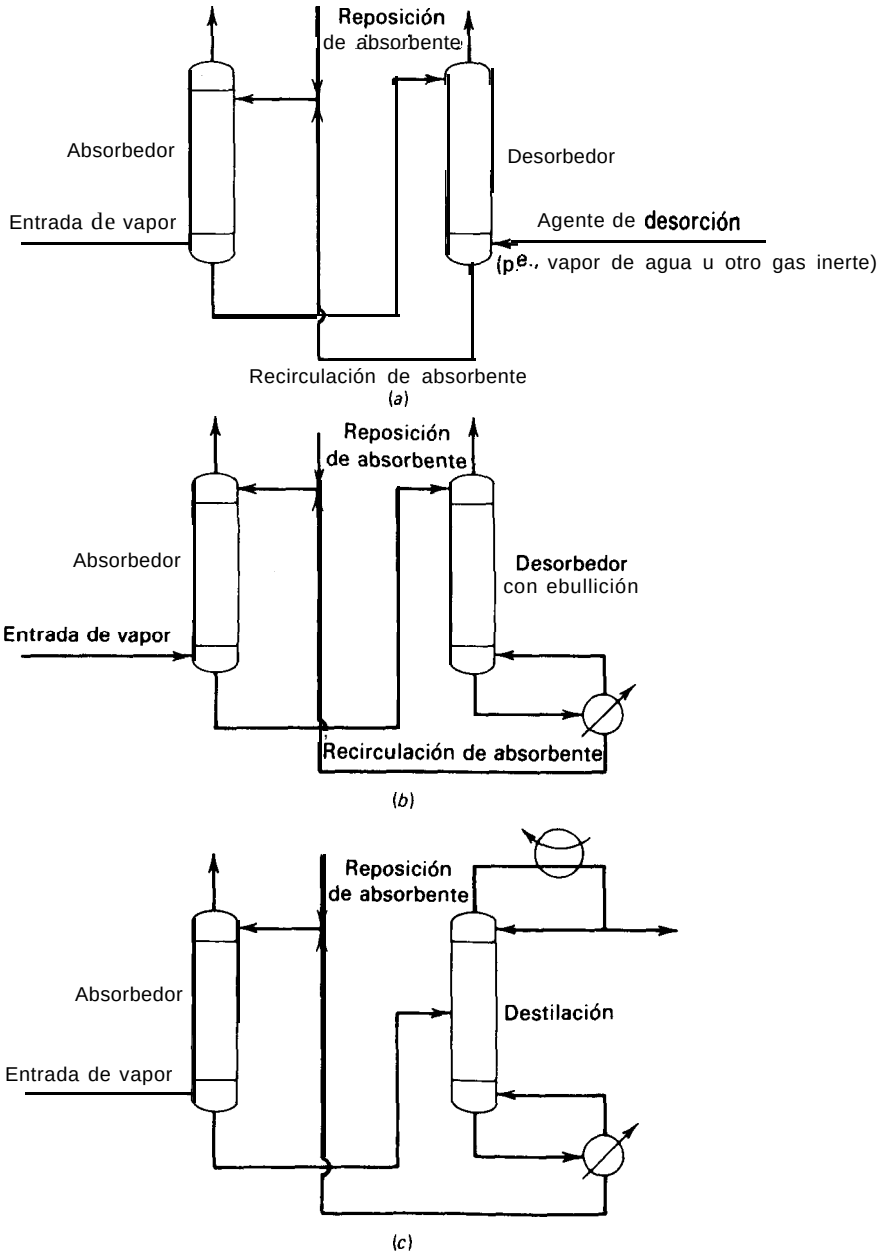


Figura 12.18 Distintos esquemas de acoplamiento para la recuperación del absorbente. (a) Empleo de vapor de agua o un gas inerte como desorbentes. (b) Empleo de desorbedor con ebullidor. (c) Empleo de destilación.

Estas ecuaciones no son exactas ya que suponen que la contracción molar de vapor por etapa supone el mismo porcentaje para el flujo molar de vapor en la etapa en cuestión. Suponiendo que la variación de la temperatura del líquido es proporcional al volumen de gas absorbido, se obtiene

$$\frac{T_N - T_1}{T_N - T_0} = \frac{V_{N+1} - V_2}{V_{N+1} - V_1} \tag{12-70}$$

La resolución simultánea de esta ecuación con un balance global de entalpía permite obtener T_1 y T_N. Generalmente, si $T_o \approx T_{N+1}$, $(T_1 - T_o)$ varía entre 0 y 20°F, dependiendo de la fracción absorbida del gas que entra.

El anterior sistema de ecuaciones resulta muy útil para estudiar los efectos de las variables durante los estudios preliminares de diseño. En general, para una alimentación gaseosa dada, solamente se puede especificar la absorción fracciona1 de un componente clave. Las especies clave tendrán con frecuencia un tactor de absorción efectivo mayor que la unidad. El grado de absorción de los demás componentes de la alimentación se puede controlar hasta cierto grado seleccionando la presión del absorbedor, la temperatura del gas de alimentación, la temperatura y composición del gas que se absorbe, el flujo de absorbente o el número de etapas de equilibrio. Por otra parte, como en el Ejemplo 12.8, el grado de absorción para todas las especies se puede calcular para un flujo de absorbente especificado y un número dado de etapas de equilibrio. Para obtener la máxima absorción es preciso operar a la temperatura más baja y la presión más alta posibles, pero los costes de refrigeración y de compresión del gas limitan generalmente las condiciones de operación, Como puede observarse en la Fig. 12.17, la máxima selectividad (relaciones de los valores de ϕ_A) en absorción se alcanza más fácilmente aumentando el número de etapas que aumentando el flujo de absorbente. El flujo mínimo de absorbente, que corresponde a un número infinito de etapas, se puede estimar a partir de la siguiente ecuación obtenida de (12-58) con $N = \infty$.

$$(L_0)_{\min} = K_K V_{N+1}(1 - \phi_{A_K}) \tag{12-71}$$

donde el subíndice K se refiere al componente clave. En la Ec. (12-71) se admite que no hay componente clave en el líquido absorbente que entra, que $A_K < 1$, y que la fracción absorbida del gas de alimentación es pequeña.

En procesos tales como la recuperación de los componentes de la fracción gasolina a partir del gas natural, donde sólo se absorbe una pequeña fracción del gas de alimentación, el cálculo de los factores de absorción y desorción se simplifica grandemente suponiendo $L_1 \approx L_N \approx L_o$, $V_1 \approx V_N \approx V_{N+1}$, y $T_1 \approx T_N \approx (T_o + T_{N+1})/2$. Estas suposiciones constituyen la aproximación de Kremser. En los casos en los que se absorbe una fracción considerable del gas que entra, estas suposiciones resultan todavía útiles para obtener una estimación inicial de los balances de materia de las especies previa a la aplicación del procedimiento de cálculo de Edmister.

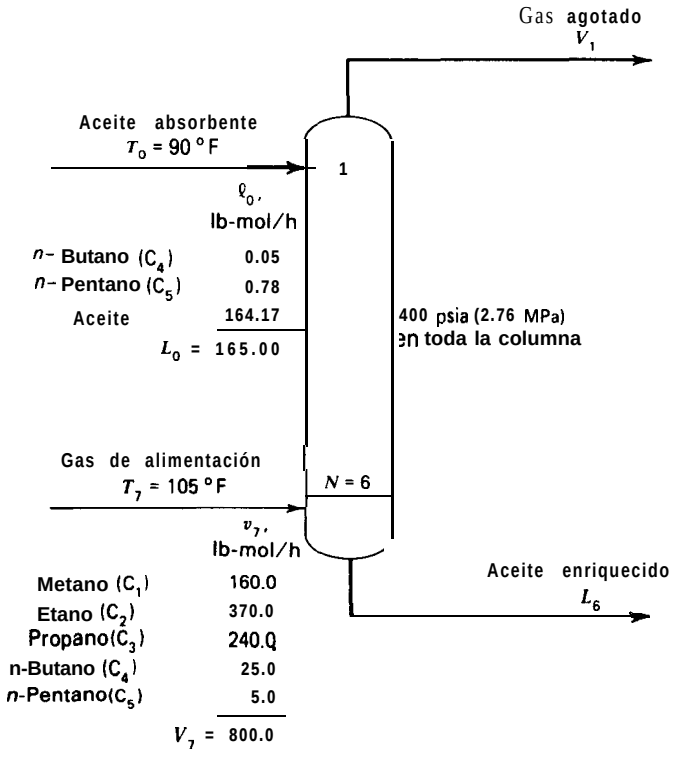


Figura 12.19 Especificaciones para el absorbedor del Ejemplo 12.8.

Ejemplo 12.8 Tal como se muestra en la Fig. 12.19, los componentes más pesados en una mezcla ligeramente sobrecalentada de hidrocarburos gaseosos han de separarse por absorción a 400 psia (2,76 MPa) con un aceite de peso molecular relativamente elevado. Estímense los flujos y composiciones del vapor y el líquido a la salida, por el método de grupo, si la velocidad de flujo de absorbente que entra es 165 lb-mol/h y se utilizan 6 etapas teóricas. Supóngase que el absorbente se recircula desde un desorbedor y que tiene una temperatura y composición conocidas.

Las propiedades termodinámicas de las seis especies a 400 psia, desde 0°F hasta 300°F, se correlacionan mediante las siguientes expresiones, cuyas constantes se tabulan en la Tabla 12.2,

$$K_i = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 + \delta_i T^3$$
$$H_{V_i} = A_i + B_i T + C_i T^2$$
$$H_{L_i} = a_i + b_i T + c_i T^2$$

donde T = °F y H = Btu//lb-mol.

Solución. Para la primera iteración se utiliza la aproximación de Kremser a una temperatura media entre las temperaturas de las dos corrientes a la entrada y con $V = V_7$ y $L = L_0$. A partir de (12-48), para cada especie,

$$A_i = \frac{1}{S_i} = \frac{165}{(K_i)_{97.5°F}(800)} = \frac{0.2063}{(K_i)_{97.5°F}}$$

Tabla 12.2 Constantes para las propiedades termodinámicas del Ejemplo 12.8; condición: 400 psia y 0 °F a 300 °F.

Especie	α_i	P_0	γ_i	δ_i
C_1	4.35	2.542×10^{-2}	-2.0×10^{-5}	8.333×10^{-9}
C_2	0.65	8.183×10^{-3}	2.25×10^{-5}	-2.333×10^{-8}
C_3	0.15	2.383×10^{-3}	2.35×10^{-5}	-2.333×10^{-8}
nC_4	0.0375	5.725×10^{-4}	1.075×10^{-5}	-2.5×10^{-10}
nC_5	0.0105	2.692×10^{-4}	2.55×10^{-6}	1.108×10^{-8}
Aceite Abs.	1.42×10^{-5}	3.64×10^{-7}	3.44×10^{-9}	1.50×10^{-11}

Especie	A_i	B_i	C_i	a_i	b_i	c_i
C_1	1604	9.357	1.782×10^{-3}	0	14.17	-1.782×10^{-3}
C_2	4661	15.54	3.341×10^{-3}	0	16.54	3.341×10^{-3}
C_3	5070	26.45	0	0	22.78	4.899×10^{-3}
nC_4	5231	33.90	5.812×10^{-3}	0	31.97	5.812×10^{-3}
nC_5	5411	42.09	8.017×10^{-3}	0	39.68	8.017×10^{-3}
Aceite Abs.	8000	74.67	3.556×10^{-2}	0	69.33	3.556×10^{-2}

Los correspondientes valores de ϕ_A y ϕ_S para N = 6 se obtienen a partir de la Fig. 12.17 o de las Ecs. (12-58) y (12-60), $(v_i)_1$ a partir de (12-64) y $(l_i)_6$ a partir de un balance global de componente

$$(l_i)_6 = (l_i)_0 + (v_i)_7 - (v_i)_1$$

Los resultados son

						Libras-mol por hora	
Componente	$K_{97.5°F}$	A	s	ϕ_A	ϕ_S	V_1	l_6
C_1	6.646	0.0310	—	0.9690	—	155.0	5.0
C_2	1.640	0.1258	—	0.8743	—	323.5	46.5
C_3	0.5841	0.3531	—	0.6474	—	155.4	84.6
C_4	0.1953	1.056	0.9468	0.1205	0.1673	3.05	22.0
C_5	0.07126	2.894	0.3455	1.114×10^{-3}	0.6549	0.28	5.50
Aceite abs.	0.000096	—	4.669×10^{-4}	—	0.99953	0.075	164.095
					TOTALES	637.305	327.695

La segunda iteración se inicia con los resultados de la primera iteración para estimar las condiciones de las etapas extremas. A prtir de (12-67) a (12-69),

$$V_2 = 637.3\left(\frac{800}{637.3}\right)^{1/6} = 661.9 \text{ lb-mol/h}$$

$$L_1 = 165 + 661.9 - 637.295 = 189.6 \text{ lb-mol/h}$$

$$V_6 = 800\left(\frac{637.3}{800}\right)^{1/6} = 770.3 \text{ lb-mol/h}$$

Las temperaturas de las etapas extremas se estiman a partir de (12-70) y de un balance global de entalpía basado en los flujos de vapor y de líquido procedentes de la primera iteración. Así

$$\frac{T_6 - T_1}{T_6 - 90} = \frac{800 - 661.9}{800 \quad 637.3} = 0.849$$

o bien

$$T_1 - 0.151 T_6 = 76.41$$

El balance global de energía es

$$V_7 H_{V_7} + L_0 H_{L_0} = V_1 H_{V_1} + L_6 H_{L_6}$$

Estas dos ecuaciones se resuelven iterativamente suponiendo un valor de T_1, calculando T_6, y comprobando el balance de entalpía. Supóngase $T_1 = T_o + 10 = 90 + 10 = 100°F$ (37,8°C). Por tanto,

$$T_6 = \frac{100 - 76.41}{0.151} = 156°F \ (68.9°C)$$

La correspondiente comprobación del balance de entalpía conduce a

$$V_7 H_{V_7} + L_0 H_{L_0} - V_1 H_{V_1} - L_6 H_{L_6} = AQ = -170{,}800 \text{ Btu/h}$$

Si se supone que T_1 es 105°F, entonces $T_6 = 189°F$ y AQ = -798 600 Btu/h. Extrapolando para hacer AQ = 0, $T_1 = 98{,}6°F$ (37,0°C) y $T_6 = 147°F$ (63,9°C).

Se utiliza ahora un proceso sucesivo de substitución donde las condiciones de las etapas extremas calculadas a partir de los valores de $(v_i)_1$ y $(l_i)_6$ de la iteración anterior se utilizan para estimar nuevos valores de $(v_i)_1$ y $(l_i)_6$. Los factores de absorción y desorción para las etapas extremas se calculan utilizando

$$\frac{L_1}{V_1} = \frac{189.6}{637.3} = 0.298$$

$$\frac{L_6}{V_6} = \frac{327.7}{770.3} = 0.425$$

Los resultados son los siguientes

	98.6°F		147°F	
Componente	A_1	S_1	AS	Ss
C_1	0.0446	—	0.0554	—
C_2	0.1800	—	0.1879	—
C_3	0.5033	—	0.4556	—
C_4	1.501	0.6664	1.205	0.8298
C_5	4.105	0.2436	3.032	0.3298
Aceite. abs.	—	3.292×10^{-3}	—	4.457×10^{-4}

A partir de (12-65) y (12-66) se calculan los factores efectivos de absorción y desorción. Los valores ϕ_A y ϕ_S se leen entonces en la Fig. 12.17 o se calculan a partir de (12-58) y (12-60). Los valores de $(v_i)_1$ y $(l_i)_6$ se obtienen a partir de (12-64) y (12-72), respectivamente.

						Libras-mol por hora	
Componente		A_e	S_e	ϕ_A	ϕ_S	v_1	l_6
C_1		0.0549	—	0.9451	—	151.2	8.8
C_2		0.1868	—	0.8132	—	300.9	69.1
C_3		0.4669	—	0.5357	—	128.6	III.4
C_4		1.307	0.7122	0.0557	0.3173	1.43	23.62
C_5		3.466	0.2576	4.105×10^{-4}	0.7425	0.20	5.58
Aceite	abs.	—	3.292×10^{3}	—	0.99967	0054	164.116
					TOTALES	582.384	382.616

El valor de $L_6 = 382{,}6$ lb-mol/h, calculado en la segunda iteración, es considerablemente más alto que el de 327,7 lb-mol/h de la primera iteración. Las cantidades absorbidas en la primera y segunda iteraciones son 162,7 y 217,6 lb-mol/h, respectivamente, siendo la segunda un 34% más elevada que la primera. Se realizan sucesivas iteraciones de la misma forma que la segunda iteración hasta conseguir resultados convergentes. A continuación se muestran los resultados para L_6, donde, como puede observarse, se van reduciendo las diferencias entre los valores sucesivos de L_6.

k. número de la iteración	L_6, lb-mol/h	$\frac{(L_6)_k - (L_6)_{k-1}}{(L_6)_{k-1}} \times 100$
1	327.7	—
2	382.6	16.8
3	402.8	5.3
4	410.3	1.9
5	413.1	0.68
6	414.2	0.27
7	414.6	0.097

	$(V_1)_1$, lb-mol/h			$(l_i)_6$, lb-mol/h		
Componente	Aproximación de Kremser	Método de grupo de Edmister	Solución exacta	Aproximación de Kremser	Método de grupo de Edmister	Solución exacta
C_1	155.0	149.1	147.64	5.0	10.9	12.36
C_2	323.5	288.2	276.03	46.5	81.8	94.97
C_3	155.4	112.0	105.42	84.6	128.0	134.58
C_4	3.05	0.84	1.18	22.0	24.21	23.87
C_5	0.28	0.17	0.21	5.50	5.61	5.57
Aceite abs.	0.075	0.045	0.05	164.095	164.125	164.12
TOTALES	637.305	550.355	530.53	327.695	414.645	434.47

Después de siete iteraciones los sucesivos valores de L_6 difieren en un 0,1%, que es un criterio satisfactorio de convergencia. Los resultados anteriores para $(v_i)_1$ y $(l_i)_6$ se comparan con los resultados de la primera iteración (aproximación de Kremser) y con los resultados de una solución exacta que se describe en el Capitulo 15.

La aproximación de Kremser conduce a una distribución de productos que se desvía considerablemente de la solución exacta, pero el método de grupo de Edmister concuerda razonablemente bien con los resultados exactos. Sin embargo, las temperaturas extremas $T_1 = 100{,}4^\circ F\ (38{,}0^\circ C)$ y $T_6 = 163{,}3^\circ F\ (72{,}9^\circ C)$, que predice el método de grupo de Edmister, discrepan grandemente de los valores $T_1 = 150{,}8^\circ F\ (66{,}0^\circ C)$ y $T_6 = 143{,}7^\circ F\ (62{,}1^\circ C)$ obtenidos a partir de una solución exacta.

□

El Ejemplo 12.8 muestra la ineficacia de la absorción para separar dos especies adyacentes en la volatilidad. La solución exacta predice que salen 530 lb-mol/h de vapor por la parte superior del absorbedor, que corresponde a la suma de los flujos de los dos componentes más volátiles, metano y etano. Vamos a considerar la capacidad del absorbedor para separar el etano del propano. Las fracciones de cada componente en el vapor de alimentación que aparecen en el vapor y en el líquido de salida son:

Componente	v_1/v_7	l_6/v_7
C_1	0.923	0.077
C_2	0.746	0.254
C_3	0.439	0.561
C_4	0.046"	0.954"
C_5	0.008"	0.992"

'Corregido para eliminar el efecto de stripping de este componente debido a la presencia de una pequeña cantidad del mismo en el absorbente.

Estos valores indican que hay una muy mala separación entre etano y propano. Se obtiene una separación relativamente buena entre metano y butano, pero tanto el etano como el propano se distribuyen entre el vapor y el líquido que salen en proporciones considerables. El absorbedor es esencialmente efectivo para la absorción de butano y pentano, pero solamente a expensas de una considerable absorción de etano y propano.

Desorbedores

El vapor que entra en un desorbedor es generalmente vapor de agua o un gas inerte. Cuando el agente de desorción no contiene ninguna de las especies del líquido de alimentación, no está presente en el líquido de entrada y no se absorbe ni condensa en el sistema, la única dirección de la transferencia de materia es desde el líquido hacia la fase gaseosa. Por tanto, solamente se necesitan valores de S_e para aplicar el método de grupo vía (12-59) y (12-60). Las ecuaciones son análogas a (12-65) a (12-71) para absorbedores. Por tanto, numerando las etapas del desorbedor como en la Fig. 12.16*b*,

$$S_e = [S_N(S_1 + 1) + 0.25]^{1/2} - 0.5 \tag{12-73}$$

Con el fin de estimar S_1 y S_N, los flujos totales se pueden aproximar por

$$L_2 = L_1\left(\frac{L_{N+1}}{L_1}\right)^{1/N} \tag{12-74}$$

$$V_1 = V_0 + L_2 - L_1 \tag{12-75}$$

$$L_N = L_{N+1}\left(\frac{L_1}{L_{N+1}}\right)^{1/N} \tag{12-76}$$

Considerando que la temperatura del líquido es proporcional a la contracción del líquido,

$$\frac{T_{N+1} - T_N}{T_{N+1} - T_1} = \frac{L_{N+1} - L_N}{L_{N+1} - L_1} \tag{12-77}$$

Resolviendo esta ecuación simultáneamente con un balance global de entalpía se obtienen T_1 y T_N, las temperaturas de las etapas extremas. Con frecuencia $(T_{N+1} - T_N)$ oscila entre 0 y 20°F, dependiendo de la fracción de líquido que entra que es desorbido.

Para que la desorción sea óptima, las temperaturas han de ser elevadas y las presiones bajas. Sin embargo, las temperaturas no han de ser tan elevadas que provoquen descomposición y el vacío solamente se utilizará si es indispensable. El flu-

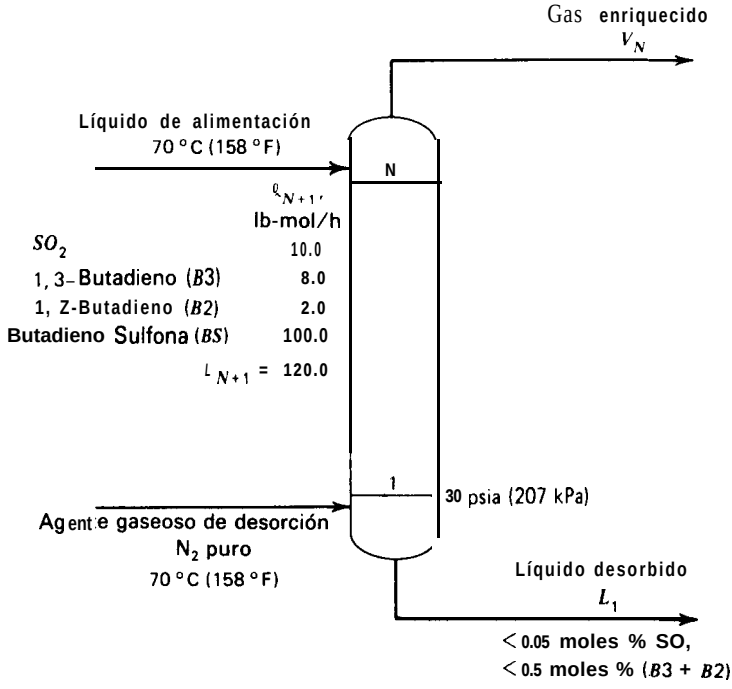


Figura 12.20 Especificaciones para el desorbedor del Ejemplo 12.9.

jo mínimo del agente de desorción para un valor especificado de ϕ_S del componente clave ***K,*** que corresponde a un número infinito de etapas, se puede estimar a partir de una ecuación obtenida de (12-60) con N $= \infty$

$$(V_0)_{\min} = \frac{L_{N+1}}{K_K}(1 - \phi_{S_K}) \tag{12-78}$$

Esta ecuación implica que $K_K < 1$ y que la fracción de líquido de alimentación desorbida es pequeña.

Ejemplo 12.9 De la corriente líquida que se indica en la Fig. 12.20 han de desorberse dióxido de azufre y butadienos (*B3* y B2) con nitrógeno, de forma que el producto de butadieno sulfona (BS) contenga menos-de 0,5 moles % SO_2 y menos de 0,5 moles % de butadienos. Estímese la velocidad de flujo de nitrógeno, N_2, y el número de etapas de equilibrio que se requieren.

Solución. Despreciando la desorción de *BS*, el líquido agotado tendrá los siguientes flujos de componentes y los correspondientes valores de ϕ_S:

Especie	l_1, lb-mol/h	$\phi_S = \frac{l_1}{l_{N+1}}$
SO_2	< 0.0503	< 0.00503
$B3 + B2$	< 0.503	< 0.0503
BS	*100.0*	—

Las propiedades termodiámicas se pueden calcular considerando disoluciones ideales a baja presión, tal como se describe en la Sección 4.6. Para el butadieno sulfona, que es la única especie no incluida en el Apéndice I, la presión de vapor es

$$P^s_{BS} = \exp\left[17.30 - \frac{11142}{T + 459.67}\right]$$

donde P^s_{BS} está en libras fuerza por pulgada cuadrada absoluta y *Ten* grados Fahrenheit. La entalpía de *BS* líquido es

$$(H_L)_{BS} = 50T$$

donde $(H_L)_{BS}$ está en Btu/lb-mol y *Ten* grados Fahrenheit.

La velocidad de flujo de entrada del agente de desorción V_o no está especificada. El flujo mínimo para un número infinito de etapas se puede calcular a partir de (12-78) con tal de que se seleccione un componente clave. Supóngase que elegimos *B2*, que es el componente más pesado que se ha de desorber hasta un valor especificado. A 70°C, la presión de vapor de *B2* calculada a partir de (4-83) es 90,4 psia. A partir de (4-75) para una presión total de 30 psia,

$$K_{B2} = \frac{90.4}{30} = 3.01$$

A partir de (12-78), utilizando $(\phi_S)_{B2} = 0{,}0503$, se obtiene

$$(V_o)_{min} = \frac{120}{3.01}(1 - 0.0503) = 37.9 \text{ lb-mol/h}$$

Para este valor de $(V_o)_{min}$ se puede utilizar ahora (12-78) con el fin de determinar ϕ_S para *B3* y SO_2. Por tanto, los valores *K* para estas dos especies son 4,53 y 6,95, respectivamente. A partir de (12-78), para un número infinito de etapas con $V_o = 37{,}9$ lb-mol/h,

$$(\phi_S)_{B3} = 1 - \frac{4.53(37.9)}{120} = -0.43$$

$$(\phi_S)_{SO_2} = 1 - \frac{6.95(37.9)}{120} = -1.19$$

Estos valores negativos indican que se produce una desorción completa de $B3$ y SO_2. Por otra parte, los butadienos totales en el líquido agotado serían solamente $(0{,}0503)(2{,}0) = 0{,}1006$ en comparación con el valor especificado de 0,503. Se puede obtener una mejor estimación de $(V_o)_{min}$ suponiendo que todo el contenido de butadieno en el líquido agotado se debe a B2. En este caso $(\phi_S)_{B2} = 0{,}503/2 = 0{,}2515$, y, a partir de (12-78), $(V_o)_{min}$ es 29,9 lb-mol/h. Los valores de $(\phi_S)_{B3}$ y $(\phi_S)_{SO_2}$ todavía son negativos.

El flujo real de entrada del vapor de desorción ha de ser superior al valor mínimo. Para estimar el efecto de V_o sobre el número necesario de etapas teóricas, así como los valores de ϕ_S para los componentes no clave, se utiliza la aproximación de Kremser con valores K a *70°C y 30* psia, $L = L_{N+1} = 120$ lb-mol/h, y $V = V_o$ igual a una serie de múltiplos de 29,9 lb-mol/h. Los cálculos se facilitan grandemente si se seleccionan los valores de N y los valores de V se determinan a partir de (12-61), obteniendo S a partir de la Fig. 12.17. Debido a que $B3$ se encontrará en alguna proporción en el líquido agotado, $(\phi_S)_{B2}$ deberá ser inferior a 0,2515. Mediante cálculos iterativos se pueden elegir $(\phi_S)_{B2}$ de tal forma que $(\phi_S)_{B2+B3}$ cumpla una especificación de, por ejemplo, 0,05. Para 10 etapas teóricas, suponiendo una desorción prácticamente completa de $B3$ de tal forma que $(\phi_S)_{B2} \approx 0{,}25$, a partir de la Fig. 12.17 se obtiene $S_{B2} = 0.76$. A partir de (12-61),

$$V = V_0 = \frac{(120)(0.76)}{3.01} = 30.3 \text{ lb-mol/h}$$

Para $B3$, a partir de (12-61),

$$S_{B3} = \frac{(4.53)(30.3)}{120} = 1.143$$

A partir de la Fig. 12.17, $(\phi_S)_{B3} = 0{,}04$. Por tanto,

$$(\phi_S)_{B2+B3} = \frac{0.25(2) + 0.04(8)}{10} = 0.082$$

que es considerablemente superior a la especificación de 0,05. Por tanto, se repiten los cálculos con, por ejemplo, $(\phi_S)_{B2} = 0{,}09$, y se continúa en esta forma hasta que se obtiene el valor especificado de $(\phi_S)_{B2+B3}$. Se realizan así los cálculos con diferentes números de etapas teóricas con resultados convergentes como anteriormente.

			Fracción no desorhida				
N	**V_0, lb-mol/h**	**$V_0/(V_0)_{min}$**	**ϕ_{SO_2}**	**ϕ_{B3}**	**ϕ_{B2}**	**ϕ_{B2+B3}**	**ϕ_{BS}**
∞	29.9	1.00	0.0	0.0	0.2515	0.0503	0.9960
10	33.9	1.134	0.0005	0.017	0.18	0.050	0.9955
5	45.4	1.518	0.0050	0.029	0.117	0.040	0.9940
3	94.3	3.154	0.0050	0.016	0.045	0.022	0.9874

Estos resultados muestran que la especificación de SO_2 no se puede cumplir para N < 6 etapas. Por tanto, para 5 y 3 etapas, el SO_2 debe ser el componente clave para determinar el valor de V_o.

A partir de la tabla anterior se pueden determinar estimaciones iniciales de L_1 con (12-59) para valores dados de V_0 y N. Por ejemplo, para N = 5

	Libras-mol por hora			
Componente	l_{N+1}	v_0	l_1	v_5
so,	10.0	0.0	0.05	9.95
*B*3	8.0	0.0	0.23	1.77
*B*2	2.0	0.0	0.23	1.77
BS	100.0	0.0	99.40	0.60
N_2	0.0	45.4	0.00	45.40
	120.0	45.4	99.91	fi4.59

El método de grupo de Edmister puede utilizarse ahora para refinar la estimación de l_1. A partir de (12-74) a (12-76),

$$L_2 = 99.91\left(\frac{120}{99.91}\right)^{1/5} = 103.64 \text{ lb-mol/h}$$

$$V_1 = 45.4 + 103.64 - 99.91 = 49.13 \text{ lb-mol/h}$$

$$L_5 = 120\left(\frac{99.91}{120}\right)^{1/5} = 115.68 \text{ lb-mol/h}$$

A partir de (12-77), con T en grados Fahrenheit,

$$\frac{158 - T_5}{158 - T_1} = \frac{120 - 115.68}{120 - 99.91} = 0.215$$

o bien

$$T_5 - 0.215T_1 = 124$$

Resolviendo estas ecuaciones simultáneamente con el balance global de entalpía, como en el Ejemplo 12.8, se obtiene T_1 = 124,6°F (51,4°C) y T_5 = 150,8°F (66,0°C).

Se pueden calcular ahora los factores de desorción para las dos etapas extremas, donde

$$\frac{V_1}{L_1} = \frac{49.13}{99.91} = 0.4917$$

$$\frac{V_5}{L_5} = \frac{65.49}{115.68} = 0.5661.$$

Se supondrá, también que la presión en la parte superior del desorbedor será 29 psia (199,9 kPa).

	Etapa inferior, 124,6 °F, 30 psia		Etapa superior 150,8 °F, 29 psia		
Componente	K_1	S_1	K_S	S	S
SO_2	4.27	2.10	6.50	3.68	
B3	2.89	1.42	4.27	2.42	
B 2	1.84	0.905	2.82	1.60	
B S	0.0057	0.0028	0.0133	0.0075	

A partir de (12-73) se calculan los factores efectivos de desorción. Los valores de ϕ_S se leen en la Fig. 12.17 o se calculan a partir de (12-60), para seguidamente calcular $(l_i)_1$ a partir de (12-59) y $(v_i)_s$ a partir de un balance global de materia para la especie como (12-72).

			Libras-mol por hora	
Componente	S.	ϕ_s	l_1	v_s
SO_2	2.91	0.0032	0.032	9.968
B3	1.97	0.017	0.136	7.864
B2	1.32	0.075	0.150	1.850
B S	0.0075	0.9925	99.24	0.75
N_2	—	—	0.00	45.40
			99.568	65.832

Los valores calculados de L_1 y V_S son muy próximos a los valores supuestos a partir de la aproximación de Kremser. Por tanto, no es preciso repetir los cálculos. Sin embargo, el líquido agotado contiene 0,032 moles % de SO_2 y 0,29 moles % de butadienos, que son considerablemente inferiores a las especificaciones límite. En consecuencia, se podría reducir algo el flujo de entrada del gas de desorción para cinco etapas teóricas.

c l

Extracción líquido-líquido

En la Fig. 12.21 se muestra una representación esquemática de una cascada de extracción en contracorriente, con las etapas numeradas desde la parte superior y en-

trando el disolvente V_{N+1} por el fondo. * Para el cálculo se puede aplicar el método de grupo escribiendo las ecuaciones por analogía con los absorbedores. En vez del valor K se utiliza el coeficiente de distribución

$$K_{D_i} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{v_i/V}{l_i/L} \tag{12-79}$$

En este caso y_i es la fracción molar de i en la fase de disolvente o extracto y x_i es la fracción molar en la fase de alimentación o refinado. Por otra parte, en lugar del factor de absorción se utiliza un ***factor de extracción E***

$$E_i = \frac{K_{D_i} V}{L} \tag{12-80}$$

El inverso de ***E es***

$$U_i = \frac{1}{E_i} = \frac{L}{K_{D_i} V} \tag{12-81}$$

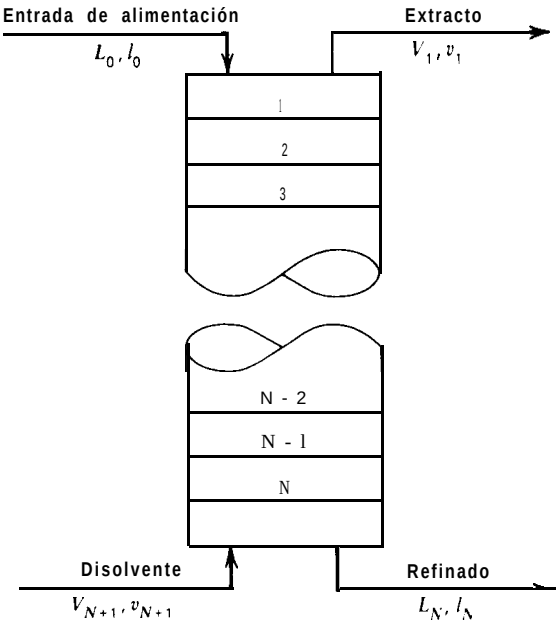


Figura 12.21 **Cascada de** extracción líquido-líquido en contracorriente.

* En un extractor vertical el disolvente tiene que entrar por la parte superior si su densidad es mayor que la de la alimentación.

Las ecuaciones de trabajo para cada componente son

$$v_1 = v_{N+1}\phi_U + l_0(1 - \phi_E) \quad (12\text{-}82)$$

$$l_N = l_0 + v_{N+1} - v_1 \quad (12\text{-}83)$$

donde

$$\phi_U = \frac{U_e - 1}{U_e^{N+1} - 1} \quad (12\text{-}84)$$

$$\phi_E = \frac{E_e - 1}{E_e^{N+1} - 1} \quad (12\text{-}85)$$

$$V_2 = V_1\left(\frac{V_{N+1}}{V_1}\right)^{1/N} \quad (12\text{-}86)$$

$$L_1 = L_0 + V_2 - V_1 \quad (12\text{-}87)$$

$$V_N = V_{N+1}\left(\frac{V_1}{V_{N+1}}\right)^{1/N} \quad (12\text{-}88)$$

$$E_e = [E_1(E_N + 1) + 0.25]^{1/2} - 0.5 \quad (12\text{-}89)$$

$$U_e = [U_N(U_1 + 1) + 0.25]^{1/2} - 0.5 \quad (12\text{-}90)$$

Si se desea, las Ecs. (12-79) a (12-90) se pueden utilizar con unidades de masa en vez de unidades molares. No se necesitan ecuaciones para el balance de entalpía debido a que generalmente las variaciones de temperatura en un extractor adiabático no son grandes, excepto que la alimentación y el disolvente entren a temperaturas notablemente diferentes o que el calor de mezcla sea elevado. Desafortunadamente, el método de grupo no siempre resulta adecuado para cascadas de extracción debido a que el coeficiente de distribución, que se considera en el Capítulo 5, es una relación de coeficientes de actividad que puede variar drásticamente con la composición.

Ejemplo 12.10 La extracción líquido-líquido en contracorriente con cloruro de metileno ha de utilizarse para recuperar formamida de una corriente acuosa, tal como se indica en la Fig. 12.22. Estímense los flujos y composiciones de las corrientes de extracto y refinado por el método de grupo utilizando unidades de masa. Los coeficientes de distribución para todos los componentes; excepto la DMF, son esencialmente constantes para todo el intervalo de composición que interviene y que, para fracciones de masa, valen:

Componente	K_{D_i}
MC	40.2
FA	0.005
DMA	2.2
W	0.003

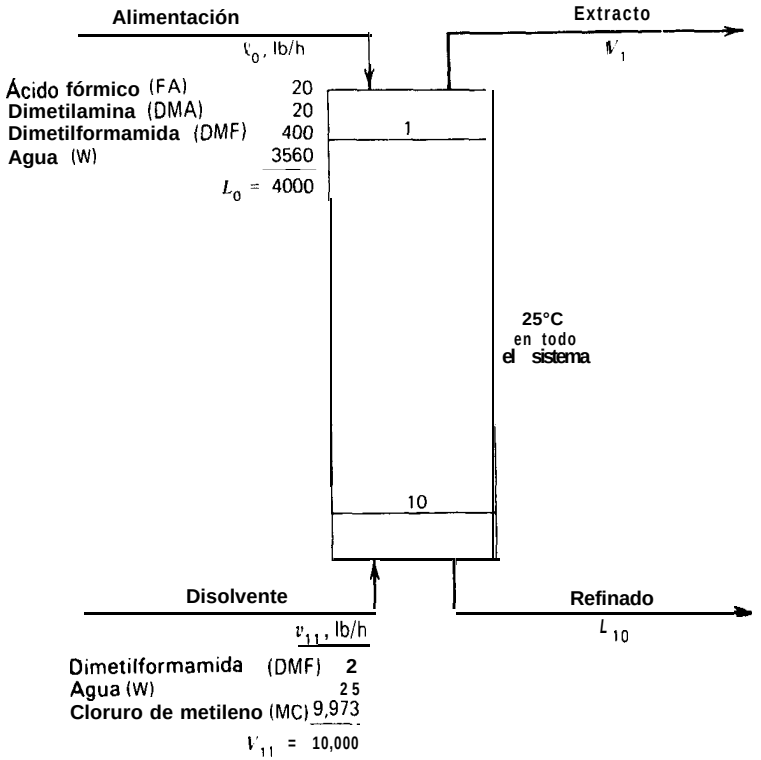


Figura 12.22 Especificaciones para el extractor del Ejemplo 12.10.

El coeficiente de distribución de la DMF depende de la concentración de la fase rica en agua en la forma que se muestra en la Fig. 12.23.

Solución. Aunque se podría utilizar la aproximación de Kremser para el primer cálculo de tanteo, se tomarán las siguientes estimaciones **basadas** en la magnitud de los valores K_D

	Libras por hora			
Componente	**Alimentación, l_0**	**Disolvente, v_{11}**	**Refinado, l_{10}**	**Extracto, v_1**
FA	20	0	20	0
DMA	20	0	0	20
DMF	400	2	2	400
W	3560	25	3560	25
MC	0	9,973	88	9,885
	4000	10,000	3670	10.330

A partir de (12-86) a (12-88), se obtiene

$$V_2 = 10{,}330\left(\frac{10{,}000}{10{,}330}\right)^{1/10} = 10{,}297 \text{ lb/h}$$

$$L_1 = 4000 + 10{,}297 - 10{,}330 = 3967 \text{ lb/h} \qquad (12\text{-}91)$$

$$V_{10} = 10{,}000\left(\frac{10{,}330}{10{,}000}\right)^{1/10} = 10{,}033 \text{ lb/h}$$

A partir de (12-80), (12-81), (12-89) y (12-90), suponiendo una fracción de masa de 0,09 para la DMF en L1 con el fin de obtener $(K_D)_{DMF}$ para la etapa 1, resulta

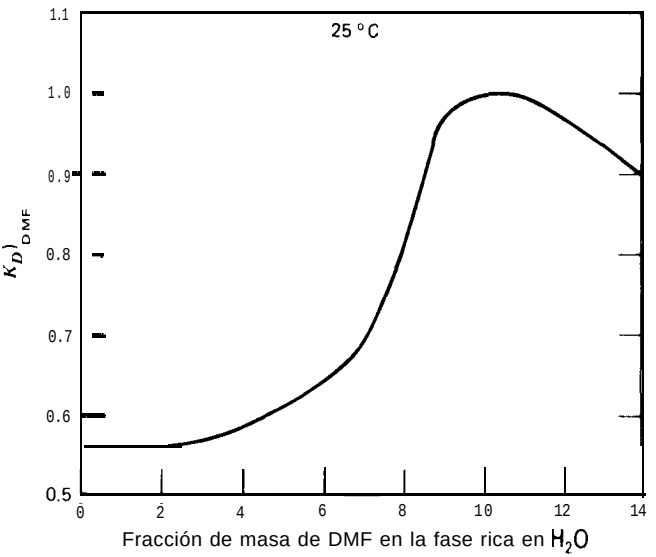


Figura 12.23 Coeficiente de distribución de la dimetilformamida entre agua y cloruro de metileno.

Componente	E_1	E_{10}	U_1	U_{10}	E_o	U_o
FA	0.013	0.014	—	—	0.013	—
DMA	5.73	6.01	—		5.86	—
DMF	2.50	1.53	0.400	0.653	2.06	0.579
W	0.0078	0.0082	128	122	0.0078	125
MC	—	—	0.0096	0.0091	—	0.0091

A partir de (12-85), (12-84), (12-82) y (12-83), se obtiene

Componente	ϕ_E	ϕ_U	Libras por hora: Refinado, l_{10}	Libras por hora: Extracto, v_1
FA	0.9870	—	19.7	0.3
DMA	0.0	—	0.0	20.0
DMF	0.000374	0.422	1.3	400.7
W	0.9922	0.0	3557.2	37.8
MC	—	0.9909	90.8	9,882.2
			3669.0	10,331.0

Los flujos totales calculados L_{10} y V_1 son casi exactamente iguales a los supuestos. Por tanto, no es necesaria una iteración adicional. El grado de extracción de la DMF es muy elevado. Seria conveniente calcular casos adicionales con menos disolvente y/o menor número de etapas de equilibrio.

c l

12.3 Cascadas complejas en contracorriente. Método de grupo de Edmister

Edmister[27] aplicó el método de grupo a separadores complejos en los que las cascadas están acopladas a condensadores, ebullidores y/o otras cascadas. Algunas de las combinaciones posibles, como se muestra en la Fig. 12.24, son fraccionadores (columnas de destilación), desorbedores con ebullidor, absorbedores con ebullidor, y desorbedores de gas inerte con reflujo. En la Fig. 12.24 se muestran cinco zonas de separación: (1) condensación parcial, (2) cascada de absorción, (3) flash de la etapa de alimentación, (4) cascada de desorción y (5) ebullición parcial.

La combinación de una cascada de absorción equipada con un condensador en la parte superior recibe el nombre de un ***enriquecedor.*** Un ebullidor parcial sobre el que va acoplada una **cascada** de desorción se denomina un ***agotador.*** Tal como se indica en la Fig. 12.25, las etapas de un enriquecedor se numeran desde la parte superior hacia abajo y el producto de cabeza es el destilado mientras que para un agotador las etapas se numeran desde la parte inferior hacia arriba. La alimentación de un enriquecedor es vapor, mientras que la de un agotador es líquido. Las ecuaciones de recuperación para un enriquecedor se obtienen a partir de (12-64) realizando las siguientes substituciones, que se obtienen a partir del balance de materia y consideraciones de equilibrio.

$$v_1 = l_0 + d \tag{12-92}$$

$$v_{N+1} = l_N + d \tag{12-93}$$

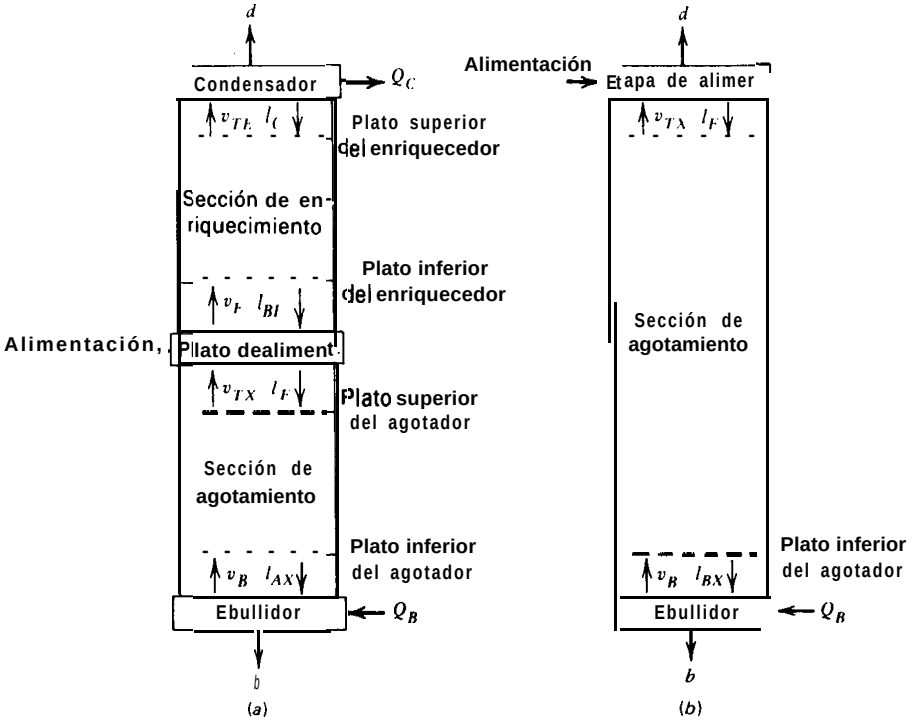


Figura 12.24 Cascadas complejas en contracorriente. (a) Fraccionador. (b) Desorbedor con ebullidor. (c) Absorbedor con ebullidor. (d) Desorbedor de gas inerte con reflujo.

Y

$$l_0 = dA_0 \tag{12-94}$$

donde

$$A_0 = \frac{L_0}{DK_0} \quad \text{(si hay condensador parcial)} \tag{12-95}$$

$$A_0 = \frac{L_0}{D} \quad \text{(si hay condensador total)} \tag{12-96}$$

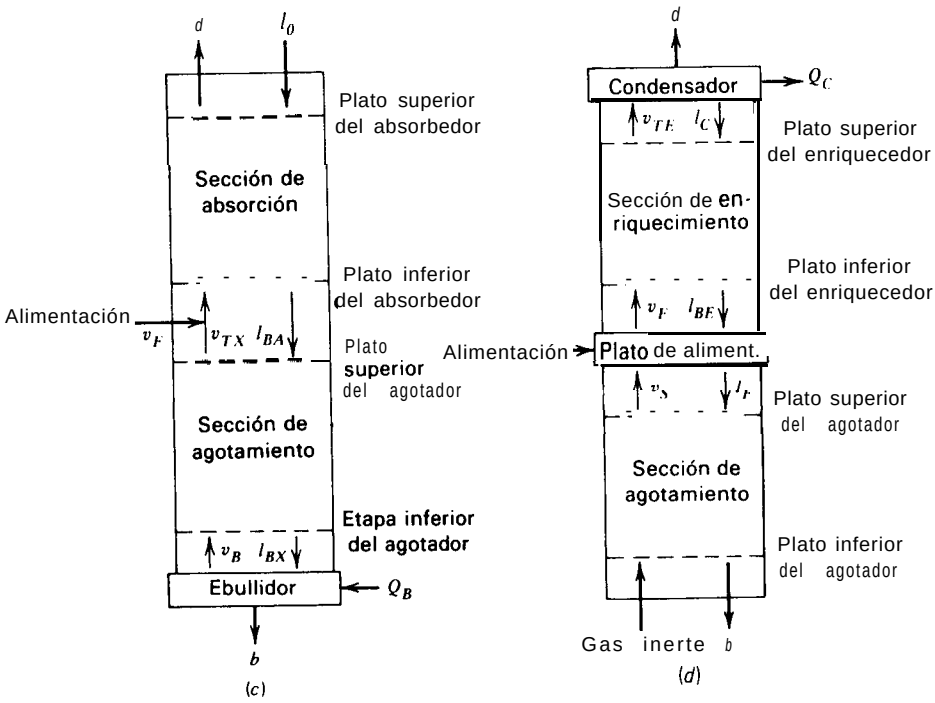


Figura 12.24 (Continuación).

Las ecuaciones que, para cada especie, resultan para un enriquecedor son

$$\frac{l_N}{d} = \frac{A_0\phi_{SE} + 1}{\phi_{AE}} - 1 \tag{12-97}$$

o bien

$$\frac{v_{N+1}}{d} = \frac{A_0\phi_{SE} + 1}{\phi_{AE}} \tag{12-98}$$

donde el subíndice adicional E situado en ϕ se refiere al enriquecedor.

Las ecuaciones de recuperación para un agotador, obtenidas de una forma similar,* son

$$\frac{v_M}{b} = \frac{S_0\phi_{AX} + 1}{\phi_{SX}} - 1 \tag{12-99}$$

* En este caso en vez de (12-59) se utiliza la ecuación $l_i = l_{M+1}\phi_S + v_0(1 - \phi_A)$ para todo el agotador.

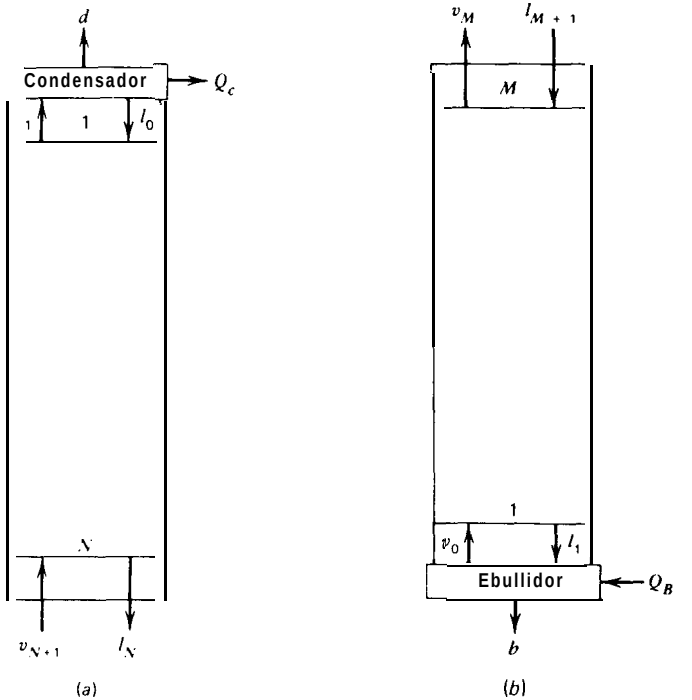


Figura 12.25 Secciones de un enriquecedor y un agotador. (*a*) Enriquecedor. (b) Agotador.

o bien

$$\frac{l_{M+1AX}}{b} \frac{+}{\phi_{SX}} \frac{1}{} \qquad \textbf{(12-100)}$$

donde $S_0 = \dfrac{K_0 V_0}{B}$ para un ebullidor parcial, y el subíndice X se refiere a un agotador.

Tanto para un enriquecedor como para un agotador, ϕ_A y ϕ_E vienen dados, como antes, por (12-58) y (12-60), respectivamente, siendo

$$A_e = [A_B(A_T + 1) + 0.25]^{1/2} - 0.5 \qquad (12\text{-}101)$$

$$S_e = [S_T(S_B + 1) + 0.25]^{1/2} - 0.5 \qquad (12\text{-}102)$$

Los subíndices B y T representan las etapas de cola y cabeza de la sección, respectivamente. Por ejemplo, para el agotador de la Fig. 12.253, T se refiere a la etapa M y B se refiere a la etapa 1.

Cuando las secciones de la cascada están acopladas, se utiliza una etapa de alimentación y se produce un flash adiabático de la alimentación, ascendiendo el vapor desde la cascada inferior y descendiendo el líquido desde la cascada superior. El factor de absorción para la etapa de alimentación está relacionado con las corrientes que salen del flash por

$$A_F = \frac{L_F}{K_F V_F} = \frac{L_F}{(v_F L_F / V_F l_F) V_F} = \frac{l_F}{v_F} \tag{12-103}$$

Las ecuaciones para cascadas de absorbedores, desorbedores, enriquecedores y agotadores, más la etapa de alimentación, se resumen en la Tabla 12.3. Las ecuaciones se pueden combinar fácilmente para obtener ecuaciones de distribución de los productos para los diferentes tipos de separadores de la Fig. 12.24. Para un fraccionador se combinan (12-98), (12-100) y (12-103) para eliminar l_F y v_F, teniendo en cuenta que $v_{N+1} = \text{UF}$ y $l_{M+1} = l_F$. El resultado es

$$\frac{b}{d} = A_F \left(\frac{A_0 \phi_{SE} + 1}{\phi_{AE}} \right) \Big/ \left(\frac{S_0 \phi_{AX} + 1}{\phi_{SX}} \right) \tag{12-104}$$

Tabla 12.3 Ecuaciones de cascada para el método de grupo

Tipo de cascada	Número de la Figura	Ecuación de grupo de etapa	Número de la ecuación
Absorbedor	12.16*a*	$v_1 = v_{N+1}\phi_A + l_0(1 - \phi_S)$	(12-105)
Desorbedor (con etapas 1 - *M*)	12.166	$l_1 = l_{M+1}\phi_S + v_0(1 - \phi_A)$	(12-106)
Enriquecedor	12.25*a*	$\frac{v_{N+1}}{d} = \frac{A_0\phi_{SE} + 1}{\phi_{AE}}$	(12-107)
Agotador	12.25*b*	$\frac{l_{M+1}}{b} = \frac{S_0\phi_{AX} + 1}{\phi_{SX}}$	(12-108)
Etapa de alimentación	12.24*a*	$\frac{l_F}{v_F} = A_F$	(12-109)

La aplicación de (12-104) requiere procedimientos de cálculo iterativo para establecer los factores de absorción, los factores de desorción y las fracciones de recuperación.

Destilación

Las especificaciones convenientes para aplicar el método de grupos de Edmister a destilación son las de la Tabla 6.2, Caso II, es decir, el número de etapas de equilibrio (N) por encima de la etapa de alimentación, el número de etapas de equilibrio (M) por debajo de la etapa de alimentación, el reflujo externo (LO) o la rela-

ción de reflujo (L_0/D) y la velocidad de flujo del destilado (D). La primera iteración se inicia suponiendo la escisión de la alimentación en destilado y colas y determinando las correspondientes temperaturas de los productos mediante los cálculos adecuados del punto de rocío y/o del punto de burbuja. Los flujos de vapor y líquido en la parte superior del enriquecedor están fijados por los valores especificados de L_0 y D. Esto permite calcular los flujos de calor en el condensador y el calderín. A partir del flujo de calor en el calderín se calculan los flujos de vapor y líquido en el fondo de la sección de agotamiento. Los flujos de vapor y líquido en la zona de alimentación se toman como los valores medios calculados a partir de la suposición de flujo molar constante aplicada desde la cima de la columna hacia abajo y desde el fondo de la columna hacia arriba. Después se supone una temperatura de la zona de alimentación y se aplica (12-104) para calcular la escisión de cada componente en los productos de destilado y de colas. El flujo total de destilado que resulta, D, se compara con el valor especificado. Siguiendo la técnica de Smith y Brinkley,[28] se realizan sucesivas iteraciones ajustando la temperatura de la zona de alimentación hasta que el flujo calculado del destilado es esencialmente igual al valor especificado. En el siguiente ejemplo se presentan detalles ilustrativos.

Ejemplo 12.11 La mezcla de hidrocarburos del Ejemplo 12.8 ha de destilarse a 400 psia (2,76 MPa) para separar el etano del propano, tal como se indica cn la Fig. 12.26. Estímense las composiciones del destilado y las colas por el método de grupos. Las entalpias y los valores K se obtienen a partir de las ecuaciones y constantes del Ejemplo 12.8.

Solución. La primera iteración se realiza suponiendo una temperatura de la etapa de alimentación igual a la temperatura de la alimentación para la presión de la columna. Una conveniente estimación inicial de la composición del destilado y las colas para la primera iteración se hace suponiendo que la separación es la más perfecta posible.

	Libras-mol por hora		
Componente	Alimentación	Destilado supuesto, d	Colas supuestas, b
C_1	160	160	0
C_2	370	370	0
C_3	240	0	240
C_4	25	0	25
CC	5	0	5
	800	530	270

Para estos productos supuestos se obtiene, a partir de un cálculo del punto de rocío, una temperatura de 11,5°F (−11,4°C) para la temperatura del destilado, y a partir de un cálculo del punto de burbuja, una temperatura de 164,9°F (73,8°C) para las colas. El cálculo del punto de rocío da también valores de $(x_i)_0$, a partir de los cuales se obtienen valores de $(y_i)_1$ para

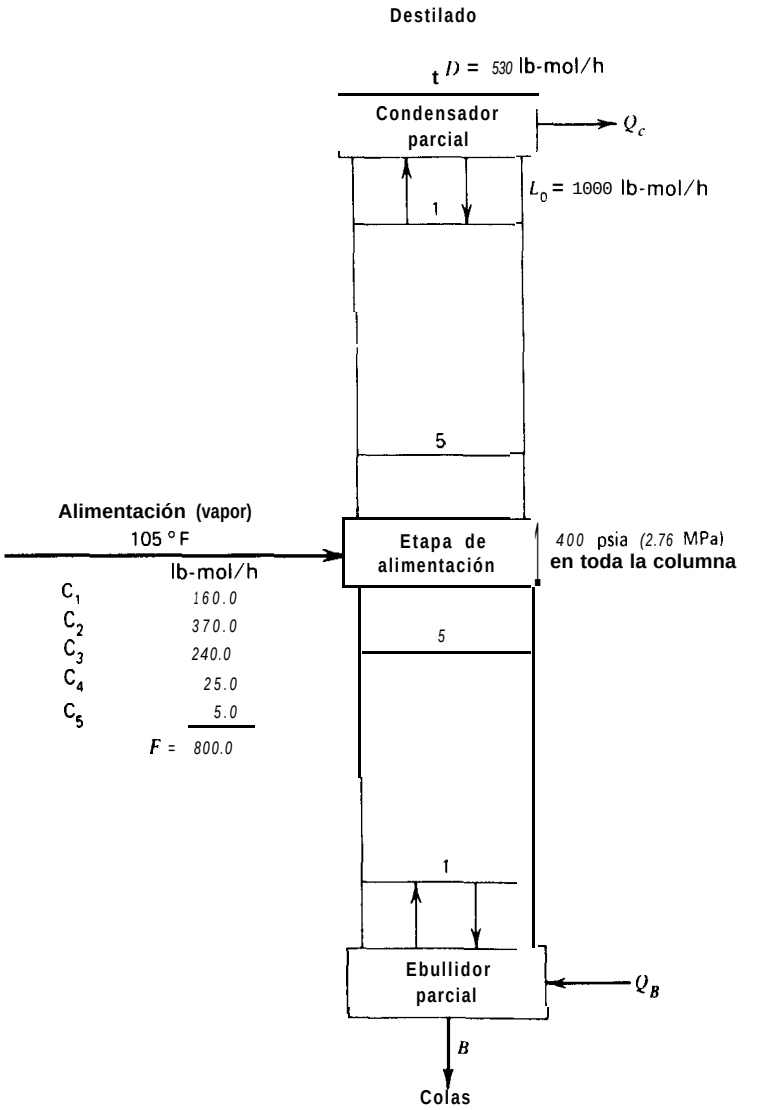


Figura 12.26 Especificaciones para el fraccionador del Ejemplo 12.11.

la etapa superior del enriquecedor por medio de un balance de componente aplicado a la etapa del condensador parcial

$$(y_i)_1 = \frac{d_i + (x_i)_0 L_0}{D + L_0} \qquad (12\text{-}10)$$

Un cálculo del punto de rocío para $(y_i)_1$ conduce a 26,1°F (−3,3°C) para la temperatura de la etapa superior del enriquecedor. El flujo de calor en el condensador es 4 779 000 Btu/h, calculado por medio de un balance de entalpía aplicado a la etapa del condensador parcial.

$$Q_C = V_1 H_{V_1} - DH_D - L_0 H_{L_0} \tag{12-111}$$

A partir de un balance global de entalpía

$$Q_B = DH_D + BH_B + Q_C - FH_F \tag{12-112}$$

se obtiene un flujo de calor en el calderín de 3 033 000 Btu/h, donde para este ejemplo un cálculo de flash de equilibrio para la composición de la alimentación a 105°F (40,6°C) indica que la alimentación está ligeramente sobrecalentada.

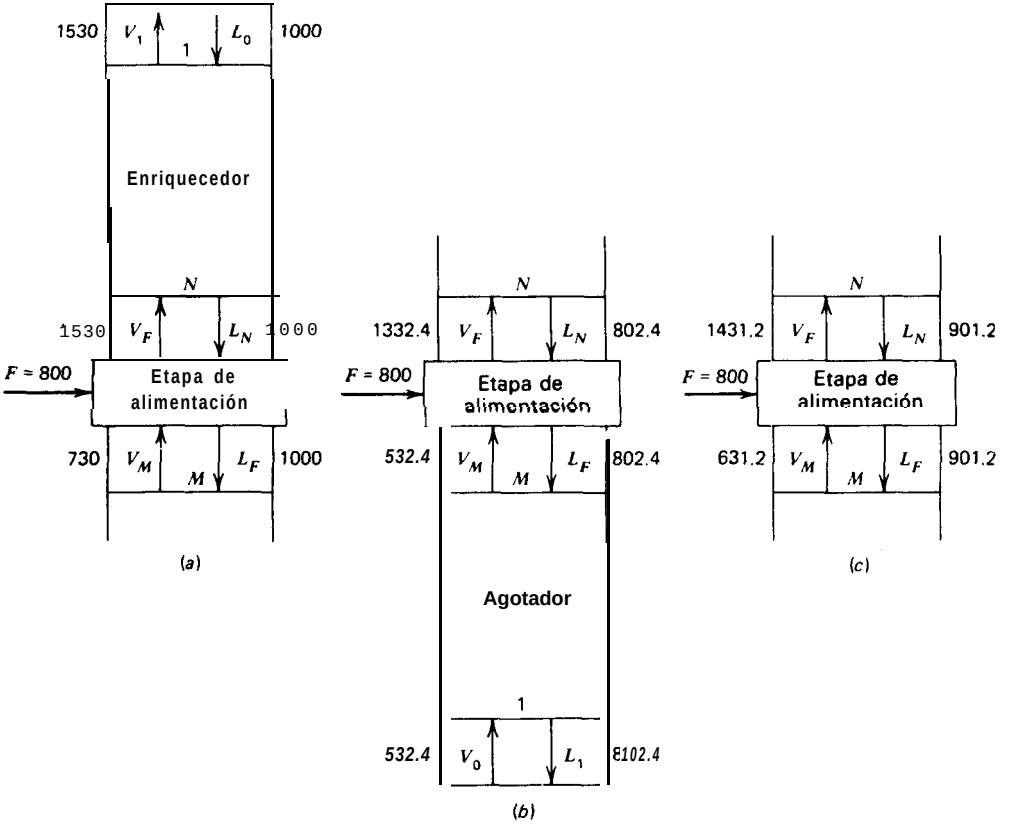


Figura 12.27 Método para promediar las velocidades de flujo en la zona de alimentación. (a) Desde la cima hacia abajo. (b) Desde el fondo hacia arriba. (c) Velocidades de flujo medias.

El vapor que sale del ebullidor parcial y entra en la etapa inferior del agotador se obtiene mediante un balance de entalpía aplicado a la etapa del ebullidor parcial

$$V_0 = \frac{Q_B - BH_B + L_1 H_{L_1}}{H_{V_0}} \tag{12-113}$$

En esta ecuación la entalpía H_{V_0} se calcula.para la composición del vapor $(y_i)_0$ obtenida a partir de *un* cálculo del punto de burbuja T_B de las colas. La ecuación se aplica después iterativamente con valores conocidos de B, H_B y H_{V_0}, suponiendo un valor de V_0 y calculando L y $(x_i)_1$ a partir de

$$L_1 = V_0 + B \tag{12-l 14}$$

$$(x_i)_1 = \frac{(y_i)_0 V_0 + b_i}{L_1} \tag{12-115}$$

Un cálculo del punto de burbuja para $(x_i)_1$ da T_1, a partir de la cual se puede obtener H_{L_1}. El flujo de vapor V_0 calculado a partir de (12- 113) se compara con el valor supuesto. Se aplica el método de substitución directa hasta que se obtienen valores de V_0 esencialmente idénticos. La convergencia es rápida y se obtiene $V_0 = 532{,}4$ lb-mol/h, $L_1 = 802{,}4$ lb-mol/h y T_1 (la temperatura de la etapa inferior del agotador) $= 169{,}8°\text{F}$ $(76{,}6°\text{C})$.

Si se aplica la suposición de flujo molar constante separadamente a las secciones del enriquecedor y del agotador, los flujos de la etapa de alimentación no coinciden, de forma que se promedian tal como se indica en la Fig. 12.27, donde $L_N = (1\,000 + 802{,}4)/2 = 901{,}2$ y $V_M = (720 + 532{,}4)/2 = 631{,}2$. Si en las anteriores etapas de cálculo en las que interviene el ebullidor parcial no se hubiesen utilizado las Ecs. (12-l ll) a (12-l 15), sino que se hubiese aplicado la suposición de flujo molar constante desde la parte superior del enriquecedor hasta el fondo de la sección del agotador, el flujo de vapor procedente del ebullidor parcial sería estimado como 730 lb-mol/h. Este valor es muy superior al razonablemente exacto de 532,4 lb-mol/h a partir de las ecuaciones para la etapa del ebullidor parcial.

Los factores efectivos de absorción y desorción para cada componente se calculan para las secciones del enriquecedor y del agotador a partir de (12-101) y (12-102) para las condiciones de las etapas extremas basadas en los anteriores cálculos.

	Enriquecedor		Agotador	
	Etapa superior	Etapa inferior	Etapa superior	Etapa inferior
V, lb-mol/h	1530	1431.2	631.2	532.4
L, lb-mol/h	1000	901.2	901.2	802.4
T, °F	26.1	105	105	169.8

Los factores de absorción están basados en $V = 1\,431{,}2$ lb-mol/h, $L = 901{,}2$ lb-mol/h y $T = 105°\text{F}$ $(40{,}6°\text{C})$.

Las composiciones del destilado y de las colas se calculan a partir de (12-104) juntamente con

$$d_i = \frac{f_i}{1 + (b_i/d_i)} \tag{12-116}$$

$$b_i = f_i - d_i \tag{12-117}$$

Los resultados son

	Libras-mol por hora	
Componente	*d*	*b*
C_1	*160.0*	*0.0*
C_2	363.8	6.2
C_3	3.4	236.6
C_4	0.0	25.0
C_5	0.0	5.0
TOTAL.	527.2	272.8

La primera iteración se repite con esta nueva estimación de las composiciones de los productos para dar

	Libras-mol por hora	
Componente	*d*	*b*
C_1	*160.0*	*0.0*
C_2	363.5	6.5
C_3	4.3	235.7
C_4	0.0	25.0
C_5	0.0	5.0
TOTAL.	527.8	272.2

Por tanto, para una temperatura supuesta de la zona de alimentación de 105°F (40,6°C), el flujo calculado de destilado de 527,8 lb-mol/h es menor que el valor especificado de 530.

Se realiza una segunda iteración de una forma similar a la primera, pero utilizando y estimando la temperatura de la zona de alimentación a partir de un perfil lineal de temperatura entre el destilado y las colas. Esta temperatura es 88,2°F (31,2°C) y el flujo de destilado que resulta es 519,7 lb-mol/h.

Se utiliza ahora el método de falsa posición para las subsiguientes iteraciones ajustando la temperatura de la zona de alimentación hasta acercarse suficientemente al flujo de destilado especificado. Los resultados de la iteración son

Iteración	Temperatura de la zona de alimentación, °F	Flujo de destilado lb-mol/h
1	105	527.8
2	88.2	519.7
3	109.5	531.1
4	107.4	530.2

Los resultados finales obtenidos para d_i y b_i después de la cuarta iteración se ajustan para que d_i coincida con el valor especificado en D. El ajuste se realiza por el método de Lyster et al.,[29] que implica la obtención del valor de Θ en la relación

$$D = \sum_i \frac{f_i}{1 + \Theta(b_i/d_i)} \qquad (12\text{-}118)$$

Por tanto

$$d_i = \frac{f_i}{1 + \Theta(b_i/d_i)} \qquad (12\text{-}119)$$

y b_i viene dado por (12-117). Los resultados del método de grupo de Edmister se comparan con los resultados de una solución exacta que se describen en el Capítulo 15.

	d_i, lb-mol/h		b_i, lb-mol/h	
Componente	Método de grupo de Edmister	Método exacto	Método de grupo de Edmister	Solución exacta
C_1	160.00	160.00	0.00	0.00
C_2	364.36	365.39	5.64	4.61
C_3	5.64	4.61	234.36	235.39
C_4	0.00	0.00	25.00	25.00
C_5	0.00	0.00	5.00	5.00
TOTAL	530.00	530.00	270.00	270.00

El método de Edmister predice unas recuperaciones de etano y propano de 98,5% y 97,7%, respectivamente, en comparación con los valores de 98,8% y 98,1% del método exacto.

También es interesante comparar otros importantes resultados que se presentan en la siguiente tabla

	Método de grupo de Edmister	Solución exacta
Temperaturas, °F		
Destilado	15.5	14.4
Colas	161.4	161.6
Zona de alimentación	107.4	99.3
Intercambios de calor, Btu/h		
Condensador	4,996,660	4,947,700
Calderín	3,254,400	3,195,400
Flujos de vapor, lb-mol/h		
V_0 (agotador)	564.3	555.5
V_M	647.2	517.9
V_{N+1}	1447.2	1358.2

Excepto en las proximidades de la etapa de alimentación, los resultados del método de grupo de Edmister concuerdan bastante bien con la solución exacta, □

La separación obtenida por destilación en este ejemplo es considerablemente diferente de la que se alcanza por absorción en el Ejemplo 12.8. Aunque los flujos totales de vapor que salen por la parte superior son aproximadamente iguales (530 lb-mol/h) en este ejemplo y en el Ejemplo 12.8, por destilación se obtiene una separación relativamente nítida entre el etano y el propano, mientras que el absorbedor permite que aparezcan en el vapor de cabeza y en el líquido de cola cantidades apreciables tanto de etano como de propano. Si se duplica el flujo de absorbente en el Ejemplo 12.8, la recuperación de propano en el líquido de colas se acerca al 100%, pero en dicho líquido aparece más del 50% del etano.

Referencias bibliográficas

1. Kobe, K. A.. and J. J. McKetta, Jr., Eds, *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*, Vol. 2 , Interscience Publishers, **Inc., New York,** 1959, 315–355.
2. Bachelor, J. B., *Petroleum Refiner*, 36 (6). 161–170 (1957).
3. Fenske, M. K., *Ind. Eng. Chem.*, *24.* 482–485 (1932).
4. Winn, *F.* W., *Petroleum Refiner*, *37* (5). 216218 (1958).
5. Shiras, R. N., D. N. Hanson, and C. H. Gibson, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 871–876 (1950).
6. Underwood, A. J. V.. *Trans. Inst. Chem. Eng. (London),* 10, 112–158 (1932).

7. Gilliland, E. R., *Ind. Eng. Chem., 32,* 1101-l 106 (1940).

8. Underwood, A. J. V., *J. Inst. Petrol.*, 32, 614–626 (1946).

9. Barnes, F. J., D. N. Hanson, and C. J. King, *Ind. Eng. Chem., Process* **Des. Deuelop., Il,** 136140 (1972).

10. Tavana, M., and D. N. Hanson, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.,* **18, 154-156 (1979).**

11. Fair, J. R., and W. L. Bolles, *Chem. Eng.,* 75 (9), 156–178 (April 22, 1968).

12. Gilliland, E. R., *Ind. Eng. Chem., 32,* 1220-1223 (1940).

13. Robinson, C. S., and E. R. Gilliland, *Elements of Fractional Distillation,* 4th ed, McGraw-Hill Book Co., New York, 1950, 347-350.

14. Brown, G. G., and H. Z. Martin, *Trans. AIChE, 35, 679-708* (1939).

15. Van Winkle, M., and W. G. Todd, Chem. *Eng.*, 78 (21), 136-148 (September 20, 1971).

16. Molokanov, Y. K., T. P. Korablina, N. I. Mazurina, and G. A. Nikiforov, *Int. Chem. Eng.,* 12 (2), 209–212 (1972).

17. Guerreri, *G., Hydrocarbon Processing, 48* (8), 137-142 (August, 1969).

18. Donnell, J. W., and C. M. Cooper, *Chem. Eng.,* 57, 121-124 (June, 1950).

19. Oliver, E. D., *Diffusional Separation Processes: Theory, Design, and Evaluation,* John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966, 104–105.

20. Strangio, V. A., and R. E. Treybal, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Deuelop.,* **13, 279-285 (1974).**

21. Kirkbride, *C. G., Petroleum Refiner,* 23 (9), 87-102 (1944).

22. Stupin, W. J., and F. J. Lockhart, "The Distribution of Non-Key Components in Multicomponent Distillation," paper presented at the 61st Annual Meeting of AIChE, Los Angeles, California, December l-5, 1968.

23. Kremser, A., *Nat. Petroleum News,* 22 (21), 43-49 (May 21, 1930).

24. Souders, M., and G. G. Brown, *Ind. Eng. Chem., 24, 519-522* (1932).

25. Horton, G., and W. B. Franklin, *Ind. Eng. Chem., 32,* 1384–1388 *(1940).*

26. Edmister, W. C., *Ind. Eng. Chem.,* 35, 837-839 (1943).

27. Edmister, W. *C., AIChE J., 3,* 165–171 (1957).

28. Smith, B. D., and W. K. Brinkley, *AIChE J., 6,* 446–450 (l%O).

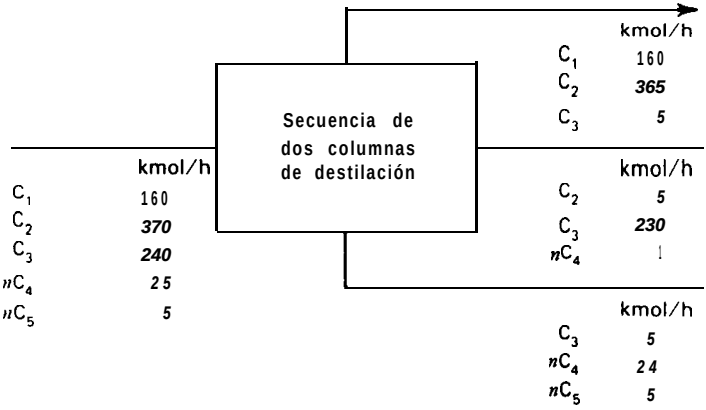
29. Lyster, W. N., S. L. Sullivan, Jr., D. S. Billingsley, and C. D. Holland, *Petroleum Refiner, 38* (6), 221-230 (1959).

Problemas

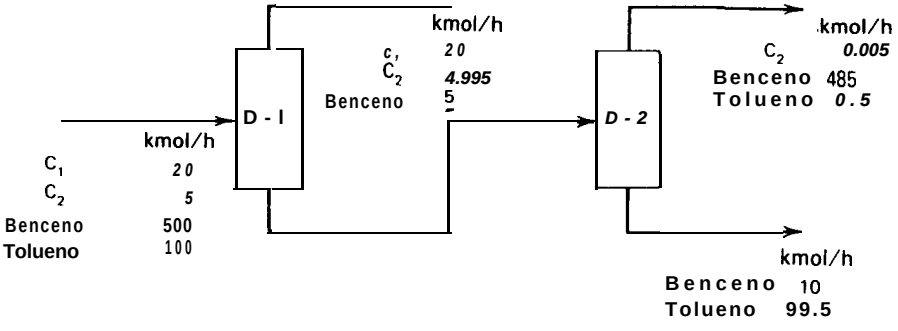
12.1 Una mezcla de los ácidos propiónico y n-butírico, que puede admitirse que forman una solución ideal, ha de separarse por destilación para obtener un destilado con 95 moles % de ácido propiónico y unas colas con 95% de ácido butírico. Determínese el tipo de condensador a utilizar y estímese la presión de operación en la columna de destilación.

12.2 Ha de utilizarse una secuencia de dos columnas de destilación para obtener los productos que se indican en la figura. Establézcase el tipo de condensador y una presión de operación para cada una de las columnas en los casos siguientes:

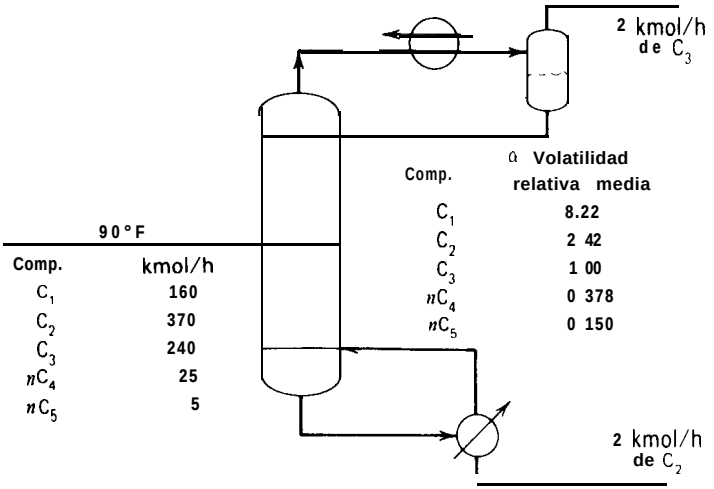
(a) Secuencia directa (primera separación C_2/C_3)
(b) Secuencia indirecta (primera separación C_3/nC_4)
Utilícense los valores K de la Fig. 7.5.



12.3 Para cada una de las dos separaciones por destilación ($D = 1$ y $D = 2$) que se indican más abajo, establézcase el tipo de condensador y la presión de operación.



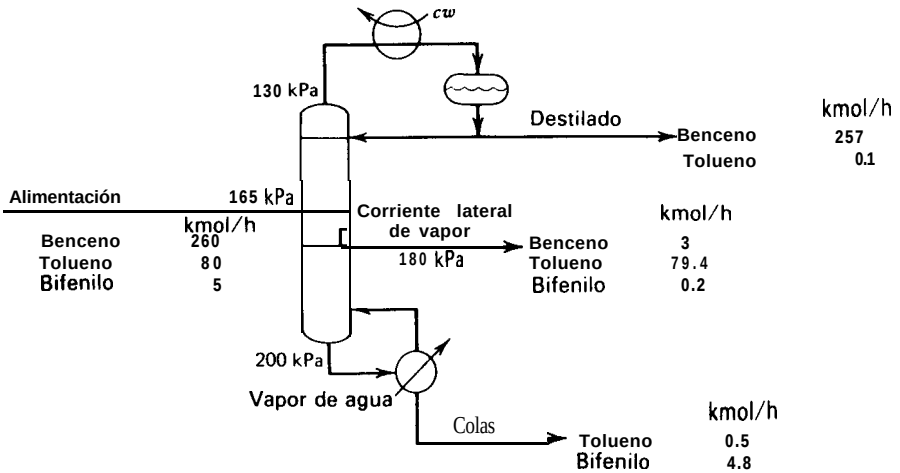
12.4 Se ha de diseñar un desetanizador para la separación que se indica. Estímese el numero de etapas de equilibrio que se requieren suponiendo que es igual a 2,5 veces el número de etapas para reflujo total.



12.5 Para la operación de destilación compleja que se muestra más adelante, utilícese la ecuación de Fenske con el fin de determinar el número mínimo de etapas que se requieren entre:

(a) El destilado y la alimentación
(b) La alimentación y la corriente lateral
(c) La corriente lateral y las colas

Los valores ***K*** pueden obtenerse a partir de la ley de Raoult.

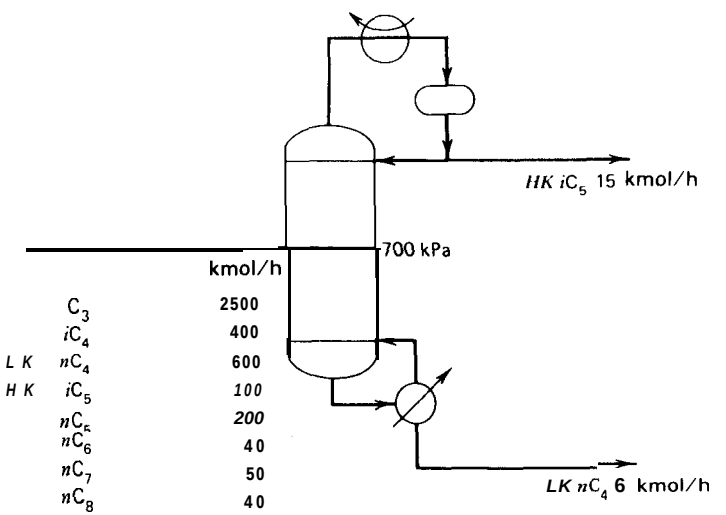


12.6 Una mezcla de 25 moles % de acetona *A* en agua *W* ha de separarse por destilación a la presión media de 130 kPa para obtener un destilado con 95 moles % de acetona y unas colas con 2 moles % de acetona. Los coeficientes de actividad a dilución infinita son

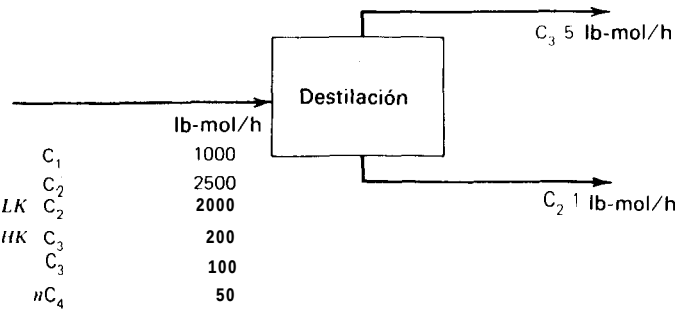
$$\gamma_A^{\infty} = 8.12 \qquad \gamma_W^{\infty} = 4.13$$

Calcúlese, por la ecuación de Fenske, el número de etapas que se requieren. Compárense los resultados con los calculados por el método de McCabe-Thiele.

12.7 Para la operación de destilación que se indica seguidamente, calcúlese el número mínimo de etapas de equilibrio y la distribución de los componentes no clave utilizando la ecuación de Fenske y los valores *K* de la Fig. 7.5.



12.8 Para la operación de destilación que se muestra seguidamente, establézcase el tipo de condensador y una presión de operación, calcúlese el número mínimo de etapas de



equilibrio y estímese la distribución de los componentes no clave. Obténganse valores Ka partir de la Fig. 7.5.

12.9 Para un número mínimo de 15 etapas de equilibrio a 250 psia, calcúlese y represéntese el porcentaje de recuperación de C_3 en el destilado en función del flujo de destilado para la destilación de una alimentación de 1 000 lb/h que contiene 3 % de C_2, 20% de C_3, 37% de nC_4, 35% de nC_5 y 5% de nC_6 en moles. Obténganse valores K de la Fig. 7.5.

12.10 Utilícese la ecuación de Underwood para determinar la relación de reflujo externo mínima para la separación por destilación de una mezcla de 30 moles % de propano en propileno para obtener propileno de 99 moles % y propano de 98 moles %, si la condición de la alimentación para una columna que opera a la presión de 300 psia es:

(a) Líquido en el punto de burbuja
(b) Cincuenta moles por ciento en fase de vapor
(c) Vapor en el punto de rocío
Utilícense valores K de la Fig. 7.5.

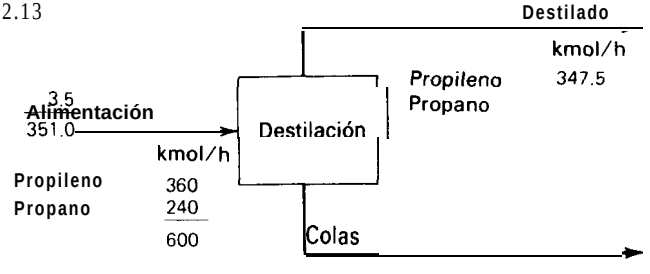
12.11 Para las condiciones del Problema 12.7, calcúlese la relación de reflujo externo mínima y la distribución de componentes no clave para reflujo mínimo. mediante la ecuación de Underwood, si la alimentación es un líquido en el punto de burbuja para la presión de la columna.

12.12 Calcúlese y represéntese la relación de reflujo externo mínima y el número mínimo de etapas de equilibrio frente al porcentaje de pureza de los productos para la separación por destilación de una mezcla equimolar de isobutano/*n*-butano como líquido en el punto de burbuja a 100 psia. El destilado ha de tener la misma pureza en iC_4 que la pureza de las colas en nC_4. Considérense porcentajes de pureza comprendidos entre 90 y 99,99%. Discútase el significado de los resultados.

12.13 Utilícese el método abreviado de la ecuación de Fenske-Underwood-Gilliland para determinar la relación de reflujo necesaria para realizar la operación de destilación que se indica después si $N/N_{min} = 2{,}0$, la volatilidad relativa media = 1,11 y la alimentación entra a la temperatura del punto de burbuja para la presión de la etapa de alimentación. Supóngase que el reflujo externo es igual al reflujo interno en la zona de contacto superior. Considérese un condensador total y un ebullidor parcial.

12.14 Una mezcla consistente en 62 moles % de para-diclorobenceno en orto-diclorobenceno ha de separarse por destilación a una presión cercana a la atmosférica para obtener

Problema 12.13



un destilado con 98 moles % del isómero para y unas colas con 96 moles % del isómero orto.

Si se utiliza un condensador total y un ebullidor parcial, $q = 0{,}9$, la volatilidad relativa = 1,154 y reflujo/reflujo mínimo = 1,15, utilícese el procedimiento de Fenske-Underwood-Gilliland para estimar el número de etapas teóricas que se requieren.

12.15 Explíquese por qué la correlación de Gilliland puede conducir a resultados erróneos cuando la relación de las etapas de rectificación con respecto a las de agotamiento es pequeña.

12.16 Una mezcla de hidrocarburos entra como alimentación de una columna de destilación como líquido en el punto de burbuja a 300 psia, con la siguiente composición en fracciones molares: $C_2 = 0{,}08$, $C_3 = 0{,}15$, $nC_4 = 0{,}20$, $nC_5 = 0{,}27$, $nC_6 = 0{,}20$ y $nC_7 = 0{,}10$.

(a) Para una separación nítida entre nC_4 y nC_5, determínese la presión de la columna y el tipo de condensador si la temperatura a la salida del mismo es de 120°F.
(b) Para reflujo total, determínese la separación para ocho etapas teóricas totales, especificando una fracción molar de 0,01 para nC_4 en el producto de colas.
(c) Determínese el reflujo mínimo para el apartado (b).
(d) Determínese el número de etapas teóricas para $L/D = 1{,}5$ veces el valor mínimo, utilizando la correlación de Gilliland.

12.17 La siguiente mezcla de alimentación ha de separarse por destilación ordinaria a 120 psia de forma que se obtenga un destilado con 92,5 moles % de nC_4 y unas colas con 82,0 moles % de iC_5,

Componente	lb-mol/h
C_3	5
iC_4	15
nC_4	25
iC_5	20
nC_5	35
	100

(a) Estímese el número mínimo de etapas de equilibrio que se requieren aplicando la ecuación de Fenske. Obténganse valores K de la Fig. 7.5.
(b) Utilícese la ecuación de Fenske para determinar la distribución de componentes no clave entre el destilado y las colas.
(c) Suponiendo que la alimentación está en su punto de burbuja, utilícese el método de Underwood para estimar la relación de reflujo mínima.
(d) Determínese el número de etapas teóricas que se requieren por la correlación de Gilliland suponiendo $L/D = 1{,}2(L/D)_{min}$, un ebullidor parcial y un condensador total.
(e) Estímese la localización de la etapa de alimentación.

12.18 Considérese la separación por destilación de un efluente clorado para la recuperación de C_2H_5Cl. La alimentación es un líquido a su punto de burbuja para una presión de

la columna de 240 psia, con la siguiente composición y los valores K que se indican para las condiciones de la columna

Componente	Fracción molar	K
C_2H_4	0.05	5.1
HCl	0.05	3.8
C_2H_6	0.10	3.4
C_2H_5Cl	0.80	0.15

Las especificaciones son:

$$(x_D/x_B) \text{ para } C_2H_5Cl = 0.01$$
$$(x_D/x_B) \text{ para } C_2H_6 = 75$$

Cálculese la distribución de productos, el número mínimo de etapas teóricas, el **reflujo mínimo y el número** de **etapas teóricas para** 1,5 **veces** el valor **mínimo** de L/D, así como localícese la etapa de alimentación. La columna tendrá un condensador parcial y un ebullidor parcial.

12.19 Cien kmol/h de una mezcla de tres componentes en su punto de burbuja, y cuya composición se indica seguidamente, ha de separarse por destilación

Componente	Fracción molar	Volatilidad relativa
A	0.4	5
B	0.2	3
C	0.4	1

(a) Para un flujo de destilado de 60 kmol/h, cinco etapas teóricas y reflujo total, calcúlese, por la ecuación de Fenske, la composición del destilado y de las colas.
(b) Utilizando la separación del apartado (a) para los componentes B y C, determínese el reflujo mínimo y la relación de vaporización mínima mediante la ecuación de Underwood.
(c) Para una relación de reflujo de 1,2 veces el valor mínimo, determínese el número de etapas teóricas y la localización de la etapa de alimentación.

12.20 Para las condiciones del Problema 12.6, determínese la relación entre las etapas de equilibrio de las secciones de rectificación y agotamiento por:

(a) La ecuación de Fenske
(b) La ecuación de Kirkbride
(c) El diagrama de McCabe-Thiele

12.21 Resuélvase el Ejemplo 12.8 por el método de Kremser, pero para una velocidad de flujo de absorbente de 330 lb-mol/h y tres etapas teóricas. Compare sus resultados con los de Kremser del Ejemplo 12.8 y discuta el efecto de la variación de las etapas sobre el flujo de absorbente.

12.22 Dedúzcase (12-65) partiendo de (12-56) y (12-57).

12.23 Estímese la velocidad mínima de flujo de absorbente que se requiere para la separación calculada en el Ejemplo 12.8 suponiendo que el componente clave es el propano, **cuya** velocidad de flujo en el vapor **que** sale será de 105,4 lb-mol/h.

12.24 Resuélvase el Ejemplo 12.8 incorporando un cambiador de calor a cada etapa de forma que se mantenga isoterma la operación del absorbedor para:

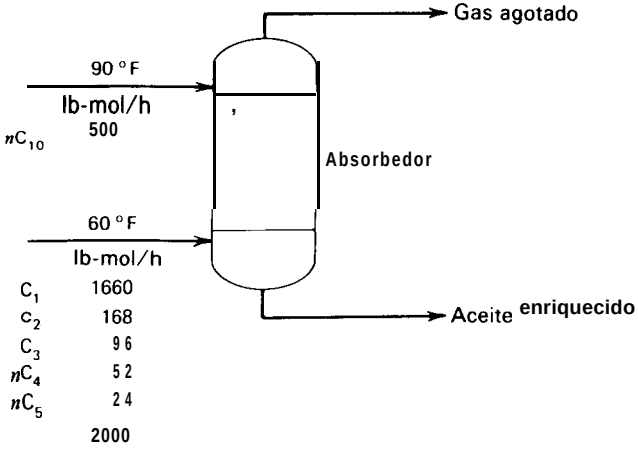
(a) 100°F
(b) 125°F
(c) 150°F

12.25 Un millón de libras por día de un gas, con la composición que indica después, ha de absorberse por n-octano a -30°F y 550 psia en un sistema que tiene 10 etapas teóricas, de tal forma que se absorberá el 50% del etano. Calcúlese, por el método de grupos, el flujo de absorbente que se necesita y la distribución de todos los componentes entre el gas agotado y el disolvente cargado.

Componente	Moles % en la alimentación gaseosa	Valor K @ -30°F y 550 psia
C_1	94.9	2.85
C_2	4.2	0.36
C_3	0.7	0.066
nC_4	0.1	0.017
nC_5	0.1	0.004

12.26 Determínese, por el método de grupos, la separación que se puede alcanzar para la operación de absorción indicada más adelante para las siguientes combinaciones de condiciones:

(a) Seis etapas de equilibrio y una presión de operación de 75 psia.
(b) Tres etapas de equilibrio y una presión de operación de 150 psia
(c) Seis etapas de equilibrio y una presión de operación de 150 psia.



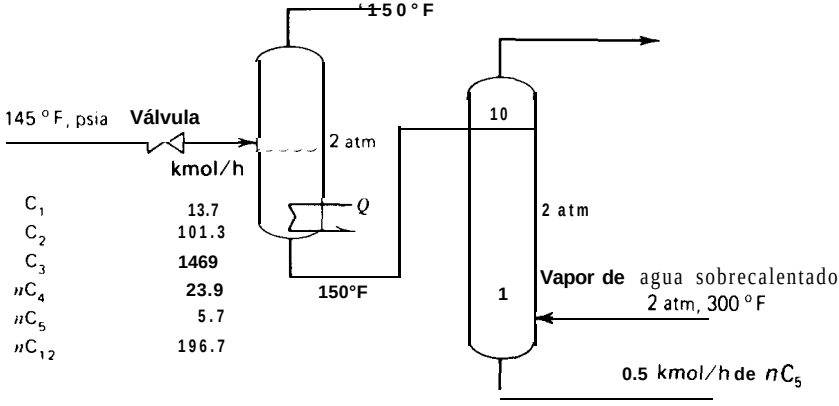
12.27 Mil kmol/h de un gas rico, a 70°F, que contiene 25% de C_1, 15% de C_2, 25% de C_3, 20% de nC_4 y 15% de nC_5, en moles, ha de absorberse por 500 kmol/h de nC_{10} a 90°F

en un absorbedor que opera a 4 atm. Calcúlese, por el método de grupos, el porcentaje de absorción de cada componente, para

(a) Cuatro etapas teóricas
(b) Diez etapas teóricas
(c) Treinta etapas teóricas

Utilícese la Fig. 7.5 para los valores K.

12.28 Para la operación de flash y stripping que se indica más abajo, determínese por el método de grupos los kilogramos-mol por hora de vapor de agua si el sistema de stripping tiene cinco etapas teóricas y opera a 2 atmósferas.



12.29 Un sistema de stripping que opera a 50 psia con tres etapas de equilibrio se utiliza para tratar 1 000 kmol de un líquido a 250°F que tiene la siguiente composición molar: 0,03% de C_1, 0,22% de C_2, 1,82% de C_3, 4,47% de nC_4, 8,59% de nC_5, 84,87% de nC_{10}. Como agente de stripping se utilizan 100 kmol/h de vapor de agua sobrecalentado a 300°F y 50 psia. Utilícese el método de grupos para estimar las composiciones y velocidades de flujo del líquido agotado y del gas rico.

12.30 Cien kmol/h de una mezcla equimolar de benceno B, tolueno T, n-hexano C_6 y n-heptano C_7, ha de extraerse a 150°F con 300 kmol de dietilenglicol (DEG) en un extractor líquido-líquido en contracorriente que tiene cinco etapas de equilibrio. Estímense las velocidades de flujo y las composiciones de las corrientes de extracto y refinado por el método de grupos. Los coeficientes de distribución, en unidades de fracción molar, para 105 hidrocarburos pueden considerarse esencialmente constantes con los siguientes valores:

Componente	$K_{Di} = y$(fase de disolvente)$/x$(fase de refinado)
B	0.33
T	0.29
C_6	0.050
C_7	0.043

Para el dietilenglicol, supóngase $K_D = 30$ [E. D. Oliver, *Diffusional Separation Processes,* John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966, 432].

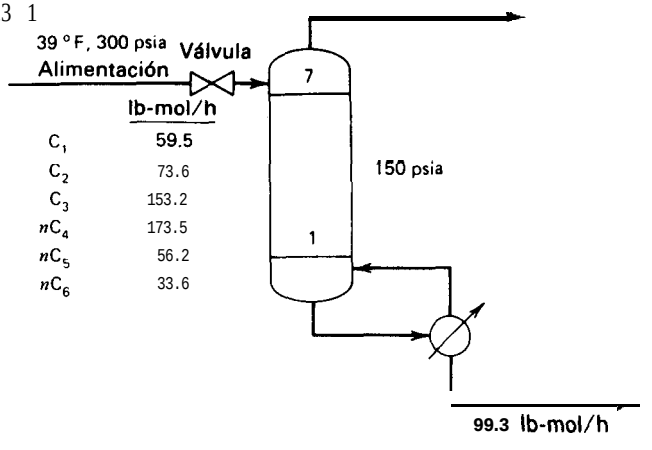
12.31 En una planta de gas natural ha de utilizarse un stripper con ebullidor para separar el propano y los gases más ligeros de la alimentación que se indica más abajo. Determínese, por el método de grupos, las composiciones de los productos de vapor y líquido.

12.32 Repítase el Ejemplo 12. ll para velocidades de reflujo externo L_0 de:

(a) 1 500 lb-mol/h
(b) 2 000 lb-mol/h
(c) 2 500 lb-mol/h

Represéntese d_{C3}/b_{C3} en función de L_0 desde 1 000 hasta 2 500 lb-mol/h. Al realizar los cálculos supóngase que no varían las temperaturas de las etapas con respecto a los resultados del Ejemplo 12. ll. Discútase la validez de esta suposición.

Problema 12.3 1

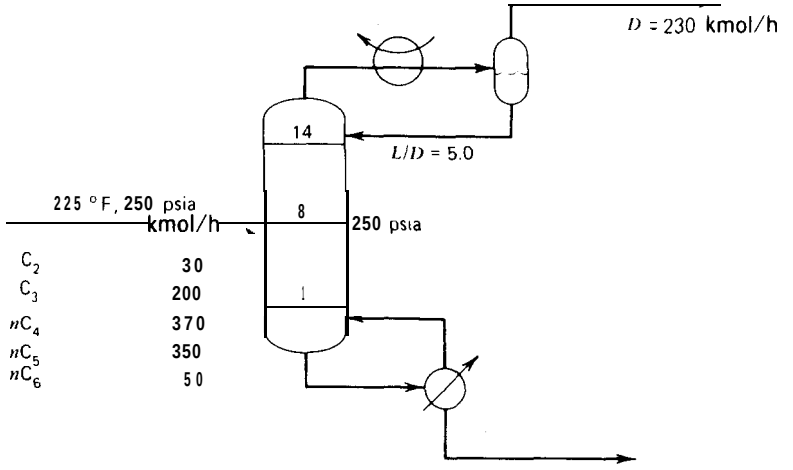


12.33 Repítase el Ejemplo 12. ll para los siguientes números de etapas de equilibrio (véase la Fig. 12.25):

(a) $M = 10$, N= 10
(b) $M = 15$, N= 15

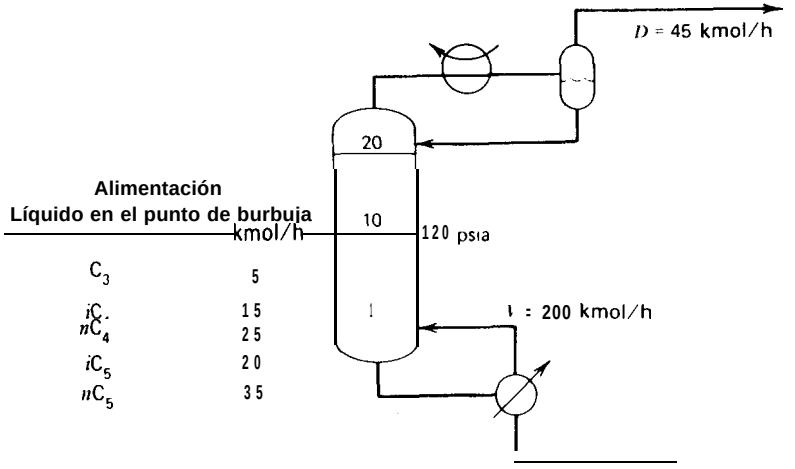
Represéntese d_{C3}/b_{C3} en función de $M + N$ desde 10 hasta 30 etapas. Al realizar los cálculos supóngase que las temperaturas de las etapas y las velocidades totales de flujo no varían con respecto a los resultados del Ejemplo 12.11. Discútase la validez de estas suposiciones.

12.34 Utilícese el método de grupo de Edmister para determinar las composiciones del destilado y de las colas para la operación de destilación que se indica más abajo



Para las condiciones de la columna, la alimentación contiene aproximadamente 23 moles % de vapor.

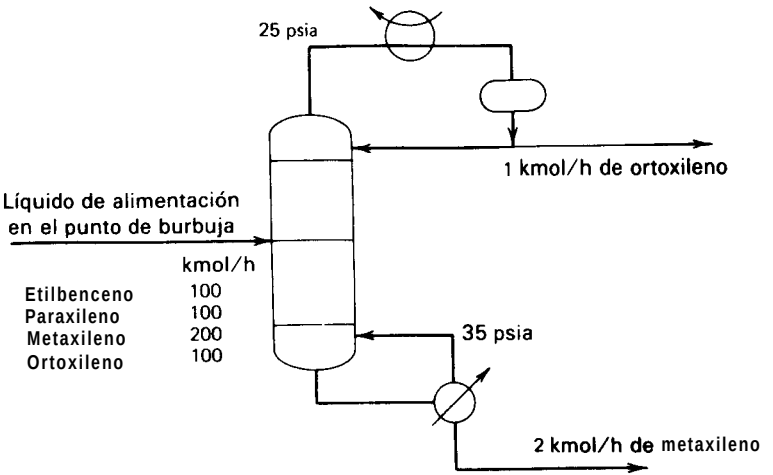
12.35 Una alimentación líquida en el punto de burbuja ha de destilarse en la forma que se indica más adelante. Utilícese el método de grupo **de Edmister para estimar las composiciones** del destilado y las colas. Supónganse unas temperaturas iniciales de cabeza y cola de 150 y 250°F, respectivamente.



12.36 Una mezcla de etilbenceno y xileno ha de destilarse en la forma que se indica más abajo. Suponiendo que son aplicables las leyes de Raoult y de Dalton:

(a) Utilícese el método de Fenske-Underwood-Gilliland para estimar el número de etapas que se requieren para una relación de reflujo 1,10 veces el reflujo mínimo. Estímese la localización de la etapa de alimentación mediante la ecuación de Kirkbride.

(b) A partir de los resultados del apartado (a) para el reflujo, las etapas y el flujo de destilado, utilícese el método de grupo de Edmister para predecir las composiciones del destilado y de las colas. Compárense los resultados con las especificaciones.



13
CAPACIDAD Y EFICACIA DE LAS ETAPAS

La capacidad de una columna de fraccionamiento puede estar limitada por la máxima cantidad de líquido que puede pasar hacia abajo o la máxima cantidad de vapor que puede pasar hacia arriba, por unidad de tiempo, sin perturbar el normal funcionamiento de la columna.

Mott Souders, Jr., y
George Granger Brown, 1934

La eficacia de los platos de las columnas de fraccionamientos y de los absorbedores está afectada por el diseño mecánico de la columna y las propiedades físicas de la disolución.

Harry E. O'Connell, 1946

El equipo para separaciones en múltiple etapa consiste frecuentemente en platos horizontales de contacto entre las fases dispuestos en una columna vertical. El grado de separación depende del número de platos, de la separación entre los mismos y de su eficacia. El área de la sección transversal de la columna determina la capacidad de los platos para permitir el paso de las corrientes que se ponen en contacto.

En este capítulo se presentan métodos para determinar la capacidad (o diámetro de la columna) así como la eficacia de algunos dispositivos frecuentemente utilizados para el contacto vapor-líquido y líquido-líquido. Se dedica especial atención a los métodos aproximados que resultan adecuados para el diseño preliminar de procesos. La selección de los platos, el tamaño de los mismos y la estimación de costes del equipo de separación se ultiman generalmente después de conversaciones con los suministradores de equipo.

13.1 Platos de contacto vapor-líquido

En la Sección 2.5 se han citado los platos de caperuzas de barboteo, los platos perforados y los platos de válvulas como los dispositivos más comúnmente utilizados

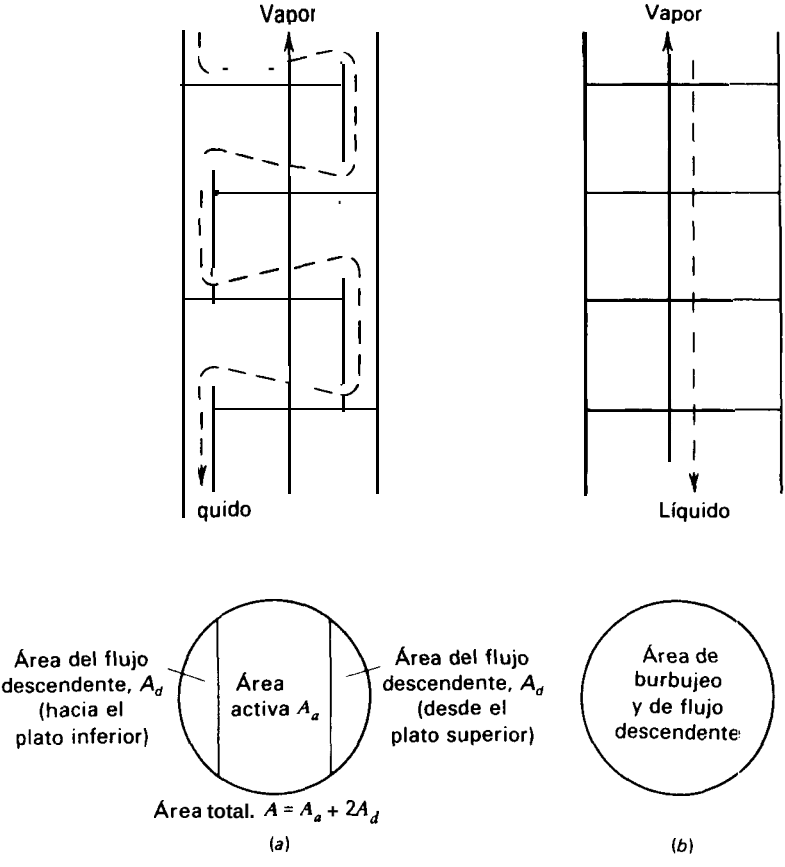


Figura 13.1 Formas de flujo en **columnas** con platos de contacto vapor-líquido. (*a*) Flujo cruzado. (*b*) **Flujo** en contracorriente.

para el contacto de flujos continuos de fases de vapor y líquido; sin embargo, casi todos los nuevos equipos utilizan platos perforados o platos de válvula. Tal como se indica en la Fig. 13.1, en los tres dispositivos el vapor, que asciende verticalmente, contacta en cada plato con el líquido que circula con flujo cruzado. En platos adecuadamente diseñados y manejados, el vapor fluye solamente a través de las regiones perforadas de los platos mientras que el líquido desciende de un' plato a otro solamente por los tubos de descenso. Este tipo de flujo cruzado es preferible a un verdadero flujo en contracorriente, donde ambas fases pasan a través de las mismas aberturas de un plato, debido a que la primera modalidad permite un intervalo de operación mucho más amplio y un mejor funcionamiento.

Capacidad y diámetro de la columna

Para una determinada relación de velocidades de flujo de líquido a vapor, existe una velocidad de flujo máxima, por encima de la cual se produce una incipiente inundación de la columna debido al retroceso del líquido en el tubo de descenso, tal como se muestra en la Fig. 2.4. Cuando esta situación se mantiene se produce un arrastre del líquido por el vapor de cabeza que sale de la columna. La ***inundación de flujo descendente*** se produce cuando la retención de líquido está originada por tubos de descenso con un área de la sección transversal A_d inadecuada, pero difícilmente ocurre si el área de la sección transversal del tubo de descenso es por lo menos el 10% del área de la sección transversal total de la columna y si el espaciado entre los platos es superior a 24 pulgadas. El límite habitual. de diseño viene dado por la ***inundación de arrastre*** que se origina por un excesivo transporte de líquido e arrastrado por el vapor hasta el plato superior. En la inundación incipiente $(e + L) \gg L$ y el área de la sección transversal no es adecuada para la excesiva carga de líquido (e + L).

El arrastre de líquido puede deberse al arrastre de gotitas en suspensión por el vapor ascendente o a la proyección de partículas de líquido por los chorros de vapor que se forman en las perforaciones del plato, en las válvulas o en las ranuras de las caperuzas. Souders y Brown' correlacionaron satisfactoriamente los datos de inundación de arrastre para 10 columnas comerciales de platos suponiendo que el transporte de las gotitas en suspensión controla la magnitud del arrastre. Para bajas velocidades de vapor las gotitas sedimentan, mientras que para velocidades elevadas son arrastradas. Para la velocidad incipiente de inundación o arrastre U_f, la gotita está suspendida de tal forma que la suma vectorial de las fuerzas de gravitación, flotación y rozamiento que actúan sobre la gotita es cero, *tal* como se muestra en la Fig. 13.2. Por tanto,

$$\sum F = 0 = F_g - F_b - F_d \tag{13-1}$$

y en función del diámetro de la gotita d_p

$$\rho_L\left(\frac{\pi d_p^3}{6}\right)g - \rho_V\left(\frac{\pi d_p^3}{6}\right)g - C_D\left(\frac{\pi d_p^2}{4}\right)\frac{U_f^2}{2}\rho_V = 0 \tag{13-2}$$

donde C_D es el coeficiente de rozamiento. Despejando la velocidad de inundación se obtiene

$$U_f = C\left(\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}\right)^{1/2} \tag{13-3}$$

donde C = parámetro de capacidad de Souders y Brown. De acuerdo con la anterior teoría

$$C = \left(\frac{4d_p g}{3C_D}\right)^{1/2} \tag{13-4}$$

El parámetro C se puede calcular a partir de (13-4) si se conoce el diámetro de la gotita d_p. Sin embargo, en la práctica C se trata como un coeficiente empírico que se determina a partir de datos experimentales obtenidos en la operación del equipo. Souders y Brown consideraron todas las variables importantes que podían influir sobre el valor de C y obtuvieron la correlación para columnas de tamaño comercial de platos con caperuzas de barboteo. Los datos utilizados para el desarrollo de la correlación comprendían presiones de la columna desde 100 mm Hg hasta 465 psia, espaciado de los platos desde 12 hasta 30 pulg. y tensión superficial del líquido desde 9 hasta 60 dinas/cm. De acuerdo con (13-4), encontraron que el valor de C aumenta con la tensión superficial, ya que aumentaría d_p. Por otra parte, C

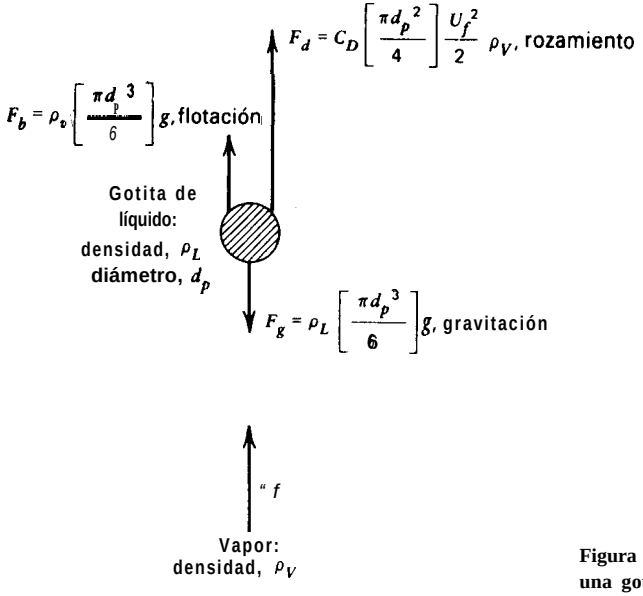


Figura 13.2 Fuerzas que actúan sobre una gotita de líquido en suspensión.

aumenta también con el espaciado entre los platos, ya que esto permite rnás tiempo de aglomeración para formar un mayor d_p.

Utilizando datos adicionales de operación de columnas comerciales, Fair[2] obtuvo la correlación más general de la Fig. 13.3, que es aplicable a columnas de platos perforados y caperuzas de barboteo. Mientras que Souders y Brown basaron la velocidad del vapor sobre el área de toda la sección transversa1 de la columna, Fair utilizo una área neta **de** flujo de vapor igual al área interior tota1 **de** la sección transversal de la columna menos el área bloqueada por los tubos de descenso del líquido, es decir, (A - A_d) en la Fig. 13.1*a*. En la Fig. 13.3 se observa que el valor de C_F depende del espaciado entre los platos y de la relación $F_{LV} = (LM_L/VM_V)(\rho_V/\rho_L)^{0,5}$ (donde las velocidades de flujo están en unidades molares), que es una relación de energía cinética inicialmente utilizada por Sherwood, Shipley y Holloway[3] para correlacionar datos de inundación en torres de relleno. El valor de C para su utilización en (13-3) se obtiene a partir de la Fig. 13.3, corrigiendo C_F para tener en cuenta la tensión superficial, la tendencia a la formación de espuma y la relación entre el área de los orificios de vapor A_h y el área activa del plato A_a, de acuerdo con la relación empírica.

$$C = F_{ST}F_FF_{HA}C_F \tag{13-5}$$

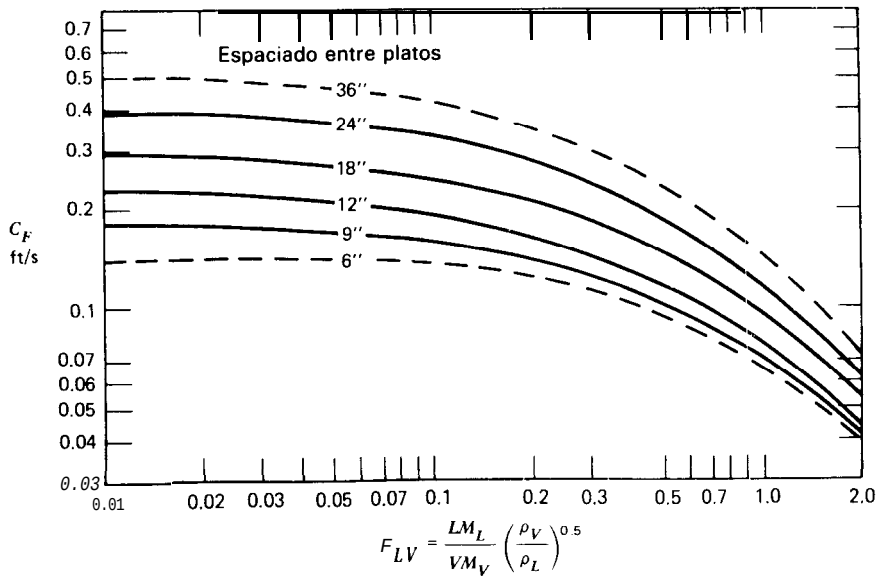


Figura 13.3 Capacidad de inundación de arrastre.

donde

F_{SI} = factor de tensión superficial = $(\sigma/20)^{0,2}$
F_F = factor de espuma
F_{HA} = 1,0 para $A_h/A_a \geq 0,10$ y $5(A_h/A_a) + 0,5$ para $0,06 \leq A_h/A_a \leq 0,1$
σ = tensión superficial del líquido, dinas/cm.

Para sistemas que no forman espuma, F_F = 1,O; para muchos absorbedores F_F puede ser 0,75 o aún menor. El valor de A_h se toma como la apertura de área disponible para el vapor cuando éste penetra en el líquido situado sobre el plato. Para el caso de caperuzas de barboteo se toma el área total de las ranuras de las caperuzas y para platos perforados se toma el área de las perforaciones.

La Fig. 13.3 es también aplicable a platos de válvula, tal como se muestra en la Fig. 13.4, donde los datos de inundación de arrastre de Fractionation Research, Inc. (FRI),[4,5] para una columna de 4 ft de diámetro con un espaciado entre los platos de 24 in, se comparan con los de la correlación de la Fig. 13.3. Como puede observarse, la correlación es conservadora para estos ensayos. Para platos de válvula, el área A_h se toma como la abertura total de la válvula a través de la cual entra el vapor en el líquido situado sobre el plato con un ángulo de 90" con respecto al eje de la columna.

Cuando se utilizan platos bien diseñados, basados en factores geométricos tales como los relacionados por Van Winkle,[6] se encuentra que la Fig. 13.3 conduce

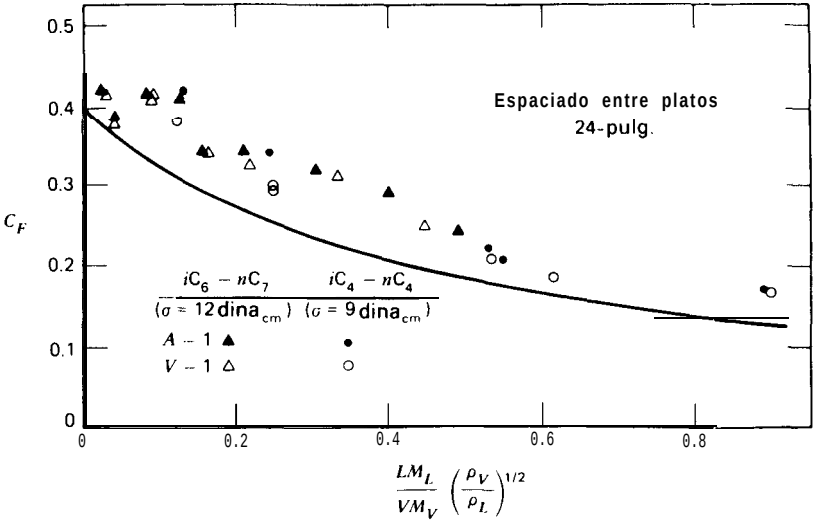


Figura 13.4 Comparación de la correlación de inundación de Fair con datos experimentales de platos de válvula.

generalmente a valores algo conservadores de C_F para columnas con platos perforados, de válvula y de caperuzas de barboteo. Es típico que el diámetro de la columna D_T se base en el 85% de la velocidad de inundación U_f, calculada a partir de (13-3), utilizando C a partir de (13-5) con C_F tomado de la Fig. 13.3. Según la ecuación de continuidad el flujo molar de vapor está relacionado con la velocidad de inundación por

$$V = (0.85\ U_f)(A - A_d)\frac{\rho_V}{M_V} \qquad (13\text{-}6)$$

donde A = área total de la sección transversal de la columna $= \pi D_T^2/4$. Por tanto,

$$D_T = \left[\frac{4\ VM,}{0.85\ U_f \pi (1\ \ A_d/A)\rho_V 1}\right]^{0.5} \qquad (13\text{-}7)$$

Oliver[7] sugirió que A_d/A puede estimarse a partir de F_{LV} en la Fig. 13.3 mediante

$$\frac{A_d}{A} = \begin{cases} 0.1;\ F_{LV} \le 0.1 \\ 0.1 + \dfrac{(F_{LV} - 0.1)}{9};\ 0.1 \le F_{LV} \le 1.0 \\ 0.2;\ F_{LV} \ge 1.0 \end{cases}$$

Debido a la necesidad de disponer de un acceso interno en las columnas de platos, generalmente se utiliza una columna de relleno si el diámetro calculado a partir de (13-7) es inferior a 2,5 ft.

Espaciado entre los platos y relación de inversión

Para calcular el diámetro de la columna utilizando la Fig. 13.3 es preciso especificar el espaciado entre los platos. A medida que aumenta el espaciado entre los platos aumenta la altura de la columna, pero en cambio su diámetro disminuye. Para un amplio intervalo de condiciones se considera óptimo un espaciado de 24 in., que es el mínimo requerido para un fácil mantenimiento. Sin embargo, para columnas de pequeño diámetro y gran número de etapas puede ser deseable un espaciado menor, mientras que se utilizan con frecuencia espaciados mayores para columnas de gran diámetro y bajo número de etapas.

Tal como se indica en la Fig. 2.4 existe un flujo de vapor mínimo por debajo del cual el líquido puede gotear a través de las perforaciones del plato en vez de fluir a través del área activa hacia el tubo de descenso del plato. Por debajo de este valor mínimo se reduce el grado de contacto entre el líquido y el vapor dando lugar a un descenso de la eficacia del plato. La relación entre el flujo de vapor correspondiente a la inundación y el flujo mínimo de vapor recibe el nombre de *relación*

de inversión, que es aproximadamente 10 para platos de barboteo y de válvula pero solamente del orden de 3 para platos perforados.

Cuando los flujos de vapor varían apreciablemente de un plato a otro, pueden variarse el diámetro de la columna, el espaciado entre los platos y el área de los orificios con el fin de reducir el coste de la columna y asegurar una operación estable con una eficacia elevada. La variación del espaciado entre los platos es especialmente aplicable al caso de la columna de platos perforados debido a su baja relación de inversión.

Ejemplo 13.1 Determínese el diámetro de la columna para el absorbedor con ebullición del Ejemplo 15.8 utilizando una solución basada en la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong para las propiedades termodinámicas. A continuación se presentan los valores calculados de las temperaturas, flujos molares, densidades y pesos moleculares medios para el vapor y el líquido que salen de cada etapa teórica.

		Libras-mol por hora		Libras por pie cúbico		Peso molecular	
Etapa	T, °F	V	L	ρ_V	ρ_L	M_V	M_L
1	128.1	530.0	888.6	1.924	41.1	26.6	109.1
2	136.3	918.6	962.7	2.067	40.4	28.5	104.0
3	142.3	992.7	1007.8	2.133	40.0	29.5	101.4
4	147.6	1037.8	1044.1	2.180	39.6	30.3	99.7
5	152.3	1074.1	1076.8	2.221	39.2	30.9	98.2
6	155.7	1106.8	1115.5	2.263	39.0	31.6	96.5
7	154.0	1145.5	1219.6	2.339	38.2	32.2	92.1
8	162.8	449.6	1309.1	2.525	37.2	34.3	88.8
9	170.5	539.1	1379.1	2.645	36.7	35.9	86.8
10	179.3	609.1	1450.9	2.754	36.2	37.4	85.2
11	191.4	680.9	1505.2	2.860	36.0	39.2	84.5
12	221.5	735.2	1366.0	2.832	36.2	41.2	91.7

Solución. Para determinar el diámetro limitante de la columna se aplica (13-7) a cada una de las etapas. A partir de la Fig. 13.3 se obtienen los valores de C_F correspondientes a un espaciado entre los platos de 24 in. y los valores calculados de la relacitin de energía cinética F_{LV} utilizando los valores de V, L, ρ_V, ρ_L, M_V y M_L. Se incluyen también los valores de A_d/A, basados en las recomendaciones de Oliver[7] (12.7)
La mayor parte de los valores de F_{LV} son grandes, indicando que las cargas de líquido son algo elevadas.

Los valores de C_F se utilizan en la Ec. (13-S) para calcular el parámetro de capacidad C de Souders y Brown. Puesto que los flujos de líquido contienen un elevado porcentaje de

Etapa	F_{LV}	C_F, ft/s	A_d/A
1	1.49	0.082	0.2
2	0.866	0.131	0.185
3	0.806	0.138	0.178
4	0.776	0.142	0.175
5	0.758	0.144	0.173
6	0.741	0.147	0.171
7	0.754	0.145	0.173
8	1.96	0.063	0.2
9	1.66	0.074	0.2
10	1.50	0.081	0.2
II	1.34	0.090	0.2
12	1.16	0.103	0.2

aceite absorbente se supone un factor de espumación F_f de 0,75. También se supone que $A_h/A_a > 0{,}1$, de forma que F_{HA} es 1,0. El valor dc F_{ST} se determina a partir de la tensión superficial σ, que para el caso de mezclas se puede estimar por diferentes métodos. Para mezclas de hidrocarburos parafínicos, una estimación aceptable en dinas por centímetro, basado en las densidades, puede obtenerse a partir de

$$\sigma = \left(\frac{\rho_L - \rho_V}{18.5}\right)^4$$

A partir del valor calculado de C se utiliza (13-3) para obtener la velocidad de inundación U_f, a partir de la cual se determina, utilizando (13-7), el diámetro de la columna correspondiente a un 85% de la inundación. Por ejemplo, los cálculos para la etapa 1 conducen a

$$\sigma = \left(\frac{41.1 - 1.924}{18.5}\right)^4 = 20.1 \text{ dinas/cm}$$

$$F_{ST} = \left(\frac{20.1}{20}\right)^{0.2} = 1.001$$

$$C = (1.001)(0.75)(1.0)(0.082) = 0.062 \text{ ft/s}$$

$$U_f = 0.062\left(\frac{41.1 - 1.924}{1.924}\right)^{0.5} = 0.28 \text{ ft/s}$$

$$D_T = \left[\frac{(4)(530/3600)(26.6)}{0.85(0.28)(3.14)(1 - 0.2)(1.924)}\right]^{0.5} = 3.7 \text{ ft}$$

Procediendo de igual forma se realizan los cálculos para otras etapas, obteniéndose los resultaqos que se indican a continuación.

El máximo diámetro calculado es 4.9 ft. Si se selecciona una columna de diámetro constante igual a 5 ft, el porcentaje de inundación en cada etapa, tal como se encuentra tabulado. se obtiene substituyendo en (13-7) el valor 0,85 por la fracción de la inundación FF y eva-

Etapa	dina/cm	F_{ST}	C, ft/s	U_f, ft/s	D_T, ft	Porcentaje de inundación para D_T 5 ft
1	20.1	1.001	0.062	0.28	3.7	46.6
2	18.4	0.983	0.097	0.42	3.9	51.7
3	17.5	0.974	0.101	0.43	4.0	54.4
4	16.7	0.965	0.103	0.43	4.1	57.1
5	16.0	0.956	0.103	0.42	4.2	60.0
6	15.6	0.952	0.105	0.42	4.3	62.9
7	14.1	0.932	0.101	0.40	4.5	68.9
8	12.3	0.907	0.043	0.16	4.5	68.9
9	11.5	0.895	0.050	0.18	4.6	71.9
10	10.7	0.882	0.054	0.19	4.8	78.3
11	10.3	0.876	0.059	0.20	4.9	81.6
12	10.6	0.881	0.068	0.23	4.9	81.6

luando FF para un diámetro D_T de 5 ft. Una relación de inversión máxima de 100/46,6 = 2,15 ocurre en la etapa 1, que sería aceptable aún para platos perforados. Alternativamente, es posible reducir el espaciado entre los platos para los seis platos superiores con el fin de aumentar el porcentaje de inundación. Esta reducción puede no ser deseable debido a que los flujos de líquido son relativamente elevados. Por otra parte, puesto que el diámetro para un 85% de inundación aumenta gradualmente desde 3,7 hasta 4,9 pies al descender en la columna, no parece atractivo diseñar una columna de dos diámetros pasando de 4 a 5 ft. □

Eficacia

Para una separación dada, la relación entre el número de etapas de equilibrio que se requieren Ny el número de platos reales N_a define una eficacia global de los platos

$$E_o = \frac{N}{N_a} \tag{13-8}$$

Esta eficacia es una función complicada del diseño de los platos, de las propiedades del fluido y de los modelos de flujo. Se han desarrollado métodos teóricos para la estimación de E_o, basados en cálculos de transferencia de materia, pero no se tratarán aquí. Sin embargo, para platos de barboteo, perforados y de válvula, bien diseñados, las correlaciones empíricas que se presentan seguidamente permiten realizar una estimación razonable de E_o.

Utilizando la viscosidad media de la fase líquida como única variable de correlación, Drickamer y Bradford[9] desarrollaron una conocida correlación que mostraba una buena concordancia con 60 datos puntuales de operación de fraccionadores comerciales, absorbedores y desorbedores. Los datos cubrían intervalos de temperatura de 60 a 507°F y presiones de 14,7 a 485 psia; E_o variaba desde 8,7 hasta

88%. Como se deduce de consideraciones teóricas, la viscosidad del líquido influye grandemente sobre la transferencia de materia en la fase líquida.

La teoría de transferencia de materia indica que cuando la volatilidad relativa cubre un amplio intervalo, puede cambiar la importancia relativa de las resistencias a la transferencia de materia de las fases líquida y gaseosa. Por tanto, como era de esperar, O'Connell[10] encontró que la correlación de Drickamer-Bradford correlaciona mal los datos de fraccionadores que operan con componentes clave de volatilidades relativas elevadas y de absorbedores y desorbedores que operan en un amplio intervalo de volatilidad de los componen& clave. Se han desarrollado correlaciones separadas en función del producto viscosidad-volatilidad para fraccionadores y absorbedores por O'Connell[10] utilizando datos de columnas de barboteo. Sin embargo, tal como se muestra en la Fig. 13.5, Lockhart y Leggett" obtuvieron una correlación única utilizando el producto de la viscosidad del líquido y una volatilidad adecuada como variable de correlación. Para fraccionadorw usaron la volatilidad relativa de los componentes clave; para absorbedores de hidrocarburos la volatilidad se tomaba como 10 veces el valor K del componente clave, que debe estar razonablemente distribuido entre los productos de cabeza y cola. Los datos utilizados por O'Connell cubren un intervalo de volatilidad relativa comprendido entre 1,16 y 20,5, tal como se muestra en la Fig. 13.5. Williams, Stigger y Nichols[12] estudiaron el efecto sobre E_o de la relación de flujos molares de liquido a vapor

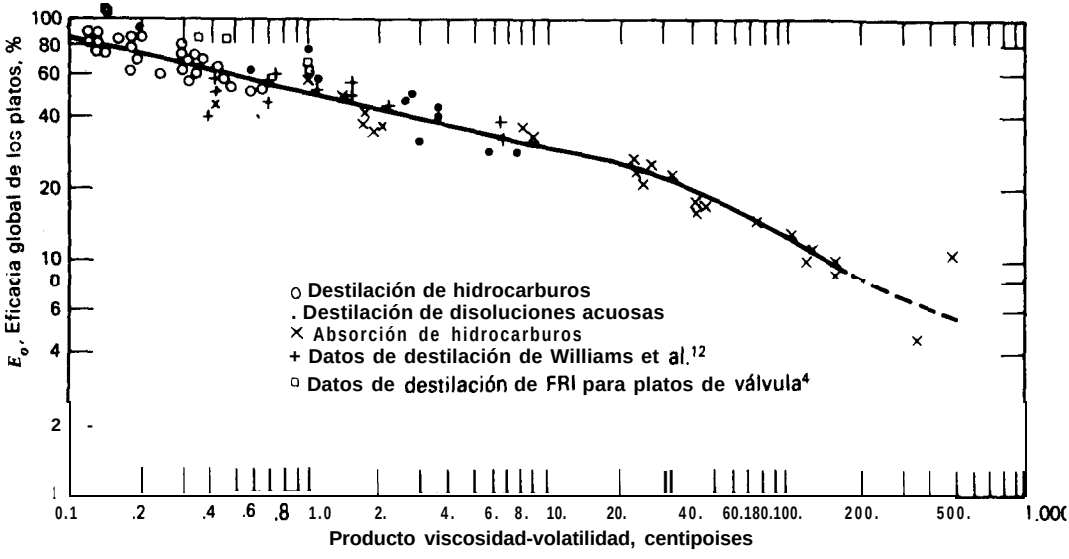


Figura 13.5 Versión de Lockhart y Leggett de la correlación de O'Connell para la eficacia global de platos de fraccionadores, absorbedores y desorbedores. (Adaptada de F. J. Lockhart y C. W. Leggett, *Advances in Petroleum Chemisrry and Rejining*, Vol. 1, eds. K. A. Kobe y John J. McKetta, Jr.. Interscience Publishers. Inc., New York, © 1958, 323-326.)

L/V para ocho sistemas binarios diferentes en una columna de platos de barboteo de 10 pulgadas de diámetro. Los sistemas incluían agua, hidrocarburos y otros compuestos orgánicos. Para fraccionamiento con L/V aproximadamente igual a la unidad, sus datos de destilación, que se incluyen en la Fig. 13.5, concuerdan razonablemente bien con la correlación de O'Connell. Para destilación en una columna con un diámetro de 0,45 m, Zuiderweg, Verburg y Gilissen[13] encontraron diferencias para E_o entre platos de barboteo, perforados y de válvula que eran significativas para operación al 85% de la inundación. En consecuencia, se admite que la Fig. 13.5 es aplicable a los tres tipos de platos, si bien puede resultar algo conservadora para platos bien diseñados. Por ejemplo, en la Fig. 13.5 también se incluyen datos de FRI para platos de válvula operando con los sistemas ciclohexano/n-heptano e isobutano/n-butano y muestran eficacias que son de un 10 a un 20% superiores a las predichas por la correlación.

Para utilizar la Fig. 13.5 con el fin de predecir E_o, para el caso de fraccionadores, se calcula la viscosidad y la volatilidad relativa para la composición de la alimentación a la media aritmética de los valores de las temperaturas y presiones en la cabeza y cola de la columna. Para el caso de absorbedores y desorbedores tanto la viscosidad como el valor K se evalúan para las condiciones de la fase líquida concentrada.

La mayor parte de los datos utilizados para la obtención de la correlación de la Fig. 13.5, corresponden a columnas con un recorrido del flujo de líquido a través del área activa del plato comprendido entre 2 y 3 pies. Gautreaux y O'Connell,[14] utilizando la teoría y datos experimentales, encontraron que las eficacias más elevadas se obtienen con los recorridos más largos. Para recorridos cortos del flujo de líquido, el líquido que circula a través del plato está en general completamente mezclado. Para recorridos más largos se puede presentar el equivalente a dos o más zonas líquidas sucesivas completamente mezcladas. El resultado es una mayor fuerza impulsora media para transferencia de materia y, por tanto, una mayor eficacia, tal vez aún superior al 100%. Con tal de que el producto viscosidad-volatilidad esté comprendido entre 0,1 y 1,0, Lockhart y Leggett[11] recomiendan que el recorrido del flujo de líquido sea superior a 3 ft. Sin embargo, para grandes velocidades de líquido no son deseables grandes longitudes del recorrido ya que conduce a excesivos gradientes de líquido. Cuando la altura efectiva del líquido en un plato es apreciablemente mayor en el lado de entrada que en el rebosadero de salida, el vapor tiende a entrar en esta última región del plato, provocando un burbujeo no uniforme. Para evitar gradientes de líquido excesivos se utilizan platos de paso múltiple, tal como se muestran en la Fig. 13.6. Una estimación del número deseado de caminos del líquido puede realizarse con la Fig. 13.7, que está basada en las recomendaciones de Koch Engineering Company.[15]

Tomando como base las estimaciones del número de platos reales y el espaciado entre los platos, se puede calcular la altura de la columna entre los platos de cabeza y cola. Adicionando 4 ft por encima del plato superior para separar el lí-

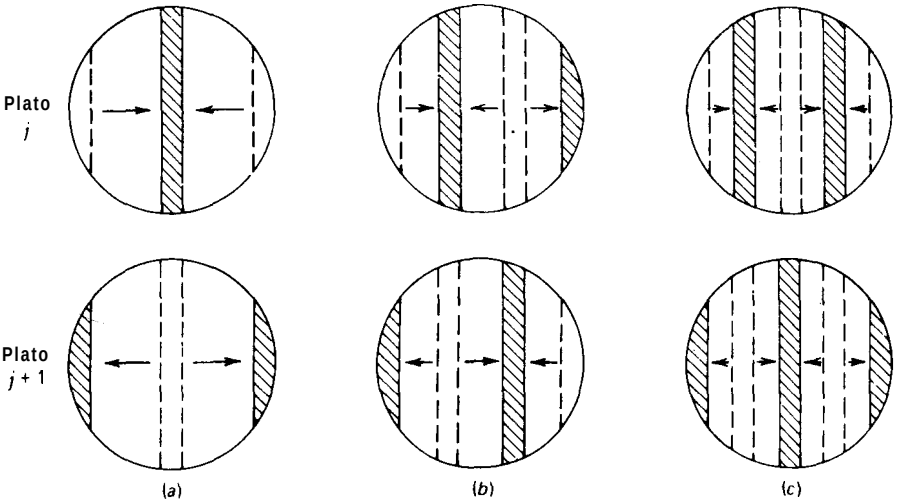


Figura 13.6 Platos de paso múltiple. (a) Dos pasos. (b) Tres pasos. (c) Cuatro pasos.

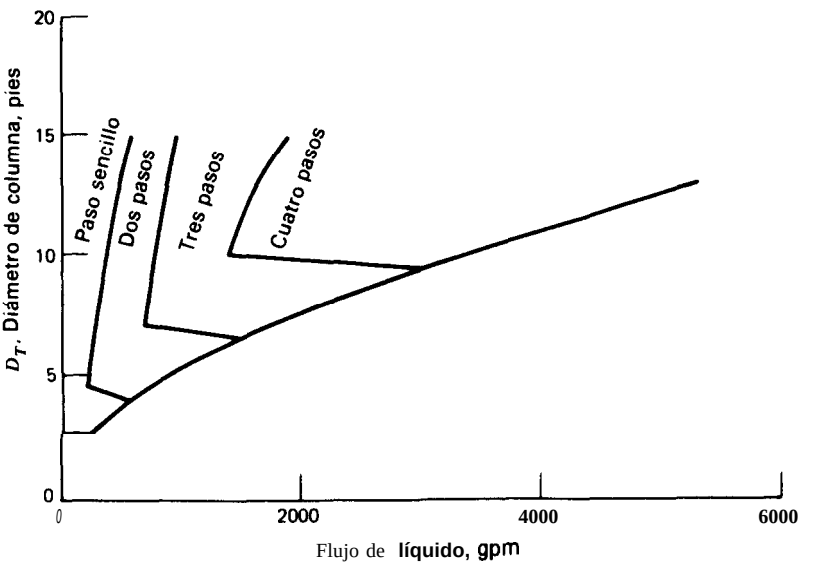


Figura 13.7 Estimación del número de pasos de flujo de líquido que se requieren. (Obtenido a partir de Koch Flexitray Design Manual, Bulletin 960, Koch Engineering Co., Inc., Wichita, Kansas, 1960.)

quido arrastrado y 10 ft por debajo del plato de cola para disponer de suficiente capacidad de remansamiento, se puede estimar la altura total de la columna. Si la altura es superior a 212 ft (equivalente a 100 platos con un espaciado de 24 in.) puede ser preferible acoplar dos o más columnas en serie en vez de una sola columna.*

Tabla 13.1 Corrección de la eficacia global de platos por efecto de la longitud del recorrido del flujo de líquido $(0,1 \leq \mu\alpha \leq 1,0)$

Longitud del recorrido del flujo del liquido, ft	Factor de incremento de E_o obtenido de la Fig. 13.5, %
3	0
4	10
5	15
6	20
8	23
10	25
15	27

Ejemplo 13.2 Estímese la eficacia global de los platos, el número de platos reales y la altura de la columna para el desorbedor con ebullición considerado en los Ejemplos 15.8 y 13.1.

Solución. Para estimar E_o se puede utilizar la versión de Lockhart-Leggett de la correlación de O'Connell que se muestra en la Fig. 13.5. Puesto que se utiliza aceite como absorbente, es preferible calcular la volatilidad relativa y la viscosidad para las condiciones medias del líquido. Para este Ejemplo resulta más conveniente promediar entre las etapas de cabeza y cola. A partir de la solución basada en la correlación de Soave-Redlich-Kwong, con etano y propano como clave ligero y clave pesado, respectivamente

$$\alpha_{med} = \frac{\alpha_{cabeza} + \alpha_{cola}}{2} = \frac{2.60 + 1.98}{2} = 2.29$$

La viscosidad de la mezcla líquida se estima a partir del hidrocarburo parafínico puro de peso molecular equivalente. El resultado es

$$\mu_{med} = \frac{\mu_{cabeza} + \mu_{cola}}{2} = \frac{0.36 + 0.18}{2} = 0.27 \text{ cp}$$

Por tanto,

$$\mu_{med}\alpha_{med} = (2,29)(0,27) = 0,62$$

* La torre de destilación más alta del mundo está instalada en el complejo de Shell Chemical Company en Deer Park, Texas. La torre fracciona etileno y tiene 338 ft de alto y 18 ft de diámetro. [*Chem. Eng.*, 84. (26), 84 (1977)].

Según la Fig. 13.5, $E_o = 55\%$. A partir de la Fig. 13.7, para $D = 5$ ft y un caudal máximo de líquido tomado del Ejemplo 13.1 de

$$\frac{(1505.2)(84.5)(7.48)}{(60)(36.0)} = 440 \text{ gpm}$$

se observa que se requieren dos pasos de líquido. En consecuencia, el camino del flujo de líquido es inferior a 3 ft y, de acuerdo con la Tabla 13.1, no se necesita corrección para E_{ma}.

El número de platos reales, sin contar el calderín, se obtiene a partir de (13-8). Según el Ejemplo 13.1, con N = 12,

$$N_a = 12/0.55 = 22 \text{ platos reales}$$

La altura de la columna (no incluyendo los elementos de cabeza y cola) es

$$4 + 21(2) + 10 = 56 \text{ ft}$$

□

13.2 Colectores de flash y de reflujo

Tal como se indica en la Fig. 7.1, se puede utilizar un tanque vertical (colector) para separar el vapor y el líquido procedentes de una vaporización de flash o de una condensación parcial.*

Una estimación razonable del diámetro mínimo del tanque D_T para prevenir el arrastre de líquido puede realizarse utilizando (13-7) conjuntamente con la curva de la Fig. 13.3 para un espaciado de los platos de 24 in. y un valor de $F_{HA} = 1{,}0$ en (13-5). Para absorber las fluctuaciones del proceso y facilitar así el control, el volumen V_V del tanque se determina teniendo en cuenta el tiempo de residencia t que ha de ser por lo menos de 5 minutos con la mitad del tanque lleno de líquido.[16] Por tanto.

$$V_V = 2LM_L t/\rho_l \qquad (13\text{-}9)$$

Suponiendo un tanque cilíndrico vertical y despreciando el volumen de los cabezales, se encuentra que la altura H del tanque es

$$H = \frac{4V_V}{\pi D_T^2} \qquad (13\text{-}10)$$

* Cuando las cargas de líquido son apreciables es preferible utilizar un tanque horizontal

Sin embargo, si $H > 4D_T$, generalmente es preferible aumentar D_T y disminuir H de forma que $H = 4D_T$. Por tanto,

$$D_T = \frac{H}{4} = \left(\frac{V_V}{\pi}\right)^{1/3} \tag{13-11}$$

Se requiere una altura por encima del nivel de líquido de al menos 4 ft para la entrada de la alimentación y la separación de las gotitas de líquido contenidas en el vapor.

Cuando el vapor se condensa totalmente, se emplea en general un tanque horizontal de reflujo para recibir el condensado. Las Ecs. (13-9) y (13-11) permiten estimar el diámetro del tanque y la longitud L_V suponiendo un valor óptimo de L_V/D de cuatro[16] y el mismo tiempo de residencia del líquido sugerido para un tanque vertical.

Ejemplo 13.3 A continuación se dan las corrientes de líquido y vapor en equilibrio que salen de un colector de flash

Componente	Vapor	Líquido
Libras-mol por hora		
HCl	49.2	0.8
Benceno	118.5	81.4
Monoclorobenceno	71.5	178.5
TOTAL	239.2	260.7
Libras por hora	19,110	26,480
T, °F	270	270
P, psia	35	35
Densidad, lb/ft^3	0.371	57.08

Determínense las dimensiones del colector.

Solución.

$$F_{LV} = \frac{26{,}480}{19{,}110}\left(\frac{0.371}{57.08}\right)^{0.5} = 0.112$$

A partir de la Fig. 13.3, C_F es 0,34 para un espaciado de los platos de 24 in. Suponiendo C = C_F, a partir de (13-3)

$$U_f = 0.34\left(\frac{57.08 - 0.37}{0.371}\right)^{0.5} = 4.2 \text{ ft/s} = 15{,}120 \text{ ft/h}$$

A partir de (13-7) con $A_d/A = 0$

$$D_T = \left[\frac{(4)(19{,}110)}{(0.85)(15{,}120)(3.14)(1)(0.371)}\right]^{0.5} = 2.26 \text{ ft}$$

A partir de (13-9) con $t = 5 \text{ min} = 0{,}0833$ h

$$V_V = \frac{(2)(26{,}480)(0.0833)}{(57.08)} = 77{,}3 \text{ ft}^3$$

A partir de (13-10)

$$H = \frac{(4)(77.3)}{(3.14)(2.26)^2} = 19.3 \text{ ft}$$

Sin embargo, $H/D_T = 19{,}3/2{,}26 = 8{,}54 > 4$. Por tanto, redimensionando W para $H/D_T = 4$, a partir de (13-11)

$$D_T = \left(\frac{77.3}{3.14}\right)^{1/3} = 2.91 \text{ ft}$$

$$H = 4D_T = (4)(2.91) = 11.64 \text{ ft}$$

La altura por encima del nivel del líquido es $11{,}64/2 = 5{,}82$ ft, que resulta adecuada. Alternativamente, con una altura doble de la altura mínima de separación de las gotitas $H = 8$ ft y $D_T = 3{,}5$ ft.

□

13.3 Contactores líquido-líquido

Existe una gran variedad de equipo para el contacto en contracorriente de flujos de dos fases líquidas esencialmente no miscibles. Dicho equipo incluye dispositivos que crean área interfacial de contacto solamente por carga de líquido o chorros (por ejemplo, columnas de placas y de pulverización) así como otros dispositivos que incorporan agitación mecánica (por ejemplo, columnas pulsadas, de discos rotatorios o de placas vibrantes). Puesto que las velocidades de transferencia de materia para el contacto líquido-líquido aumentan grandemente cuando hay agitación mecánica, este tipo de dispositivos son los más frecuentemente utilizados. Un dispositivo popular para extracción líquido-líquido es el **contactor** de discos rotatorios (RDC) que, de acuerdo con Reman y Olney,[17] resulta de fácil diseño, construcción y mantenimiento, presenta flexibilidad de operación y ha sido ampliamente comprobado a escala industrial. El flujo volumétrico total por unidad de volumen de una etapa teórica para el RDC solamente es igualado por la columna de placas vibratorias (RPC),[18] que también ofrece muchas características deseables. El RDC ha sido construido en diámetros de hasta por lo menos 9 ft, y se indica que puede resultar adecuado para diámetros de hasta 20 ft, mientras que la RPC se ha fabricado en diámetros de hasta 3 ft, siendo posible construir unidades de por lo menos 6 ft de diámetro. En esta sección se considerarán la capacidad y la eficacia solamente para el RDC y RPC.

Capacidad y diámetro de la columna

Debido al mayor número de variables importantes, la estimación del diámetro de la columna para los equipos de contacto líquido-líquido puede resultar mucho más compleja e incierta que en el caso de contactores vapor-líquido. Estas variables comprenden las velocidades individuales de flujo de las fases, la diferencia de densidad entre las dos fases, la tensión interfacial, la dirección de la transferencia de materia, la viscosidad y la densidad de la fase continua, la velocidad de rotación y de vibración (así como la amplitud y el tamaño de los orificios de las placas para la RPC), y la geometría del compartimento. El diámetro de la columna se determina mejor mediante cambio de escala a partir de ensayos de laboratorio o en unidades de planta piloto con un diámetro de una pulgada o superior. La suma de las velocidades superficiales de las dos fases líquidas medidas en la unidad de ensayo puede admitirse que se mantiene para la mayor unidad comercial. Esta suma se expresa con frecuencia en galones totales por hora y por pie cuadrado de sección de la columna supuesta vacía y se ha encontrado que adquiere valores tan elevados como 1 837 en la RPC y 1 030 en el RDC.[18] En ausencia de datos de laboratorio, se puede realizar una estimación del diámetro de la columna mediante una simplificación de la teoría de Logsdail, Thornton y Pratt,[19] que ha sido recientemente comparada con otros procedimientos por Landau y Houlihan[20] para el caso del RDC. Debido al movimiento relativo entre una gota de fase dispersa y una fase continua, esta teoría está basada en un concepto similar al desarrollado en la Sección 13.1 para gotas de líquido dispersas en una fase de vapor.

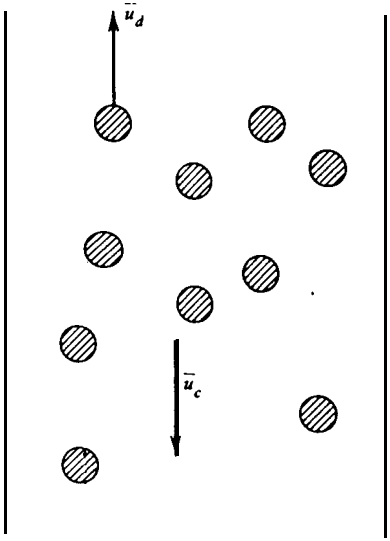


Figura 13.8 Flujos en contracorriente de fases líquidas en una columna.

Consideremos el caso de gotas de líquido de la fase menos densa que ascienden a través de la más densa, descendiendo la fase continua, tal como se indica en la Fig. 13.8. Si las velocidades superficiales medias de la fase discontinua (gota) y de la fase continua son U_d en la dirección ascendente y U_c en la dirección descendente, las correspondientes velocidades medias reales con relación a la pared de la columna son

$$\bar{u}_d = \frac{U_d}{\phi_d} \tag{13-12}$$

y

$$\bar{u}_c = \frac{U_c}{1 - \phi_d} \tag{13-13}$$

donde ϕ_d es la retención volumétrica fracciona1 media de la fase dispersa (gotas) en la columna. La velocidad media de ascenso de la gota con relación a la fase continua es la suma de (13-12) y (13-13),

$$\bar{u}_r = \frac{U_d}{\phi_d} + \frac{U_c}{1 - \phi_d} \tag{13-14}$$

Esta velocidad relativa se puede expresar en función de una forma modificada de (13-3) donde la densidad de la fase continua en el término de flotación se substituye por la densidad de la mezcla de dos fases ρ_m. Por tanto, teniendo en cuenta que en este caso F_d y F_g actúan hacia abajo mientras que F_b actúa hacia arriba, se obtiene

$$\bar{u}_r = C\left(\frac{\rho_m - \rho_d}{\rho_c}\right)^{1/2} f\{1 - \phi_d\} \tag{13-15}$$

donde C es el mismo parámetro que en (13-4) y $f\{1 - \phi_d\}$ es un factor que tiene en cuenta el efecto de ascenso impedido que originan las gotas próximas. La densidad ρ_m es una media volumétrica que viene dada por

$$\rho_m = \phi_d \rho_d + (1 - \phi_d)\rho_c \tag{13-16}$$

Por tanto,

$$\rho_m - \rho_d = (1 - \phi_d)(\rho_c - \rho_d) \tag{13-17}$$

Substituyendo (13-17) en (13-15) se obtiene

$$\bar{u}_r = C\left(\frac{\rho_c - \rho_d}{\rho_c}\right)^{1/2} (1 - \phi_d)^{1/2} f\{1 - \phi_d\} \tag{13-18}$$

A partir de datos experimentales Gayler, Roberts y Pratt[21] encontraron que, para un sistema líquido-líquido dado, el segundo miembro de (13- 18) puede expresarse empíricamente como

$$\bar{u}_r = u_o(1 - \phi_d) \tag{13-19}$$

donde u_o es una velocidad de ascenso característica para una sola gota, que depende de todas las variables anteriormente mencionadas, excepto las del segundo miembro de (13-14). Por tanto, para un sistema líquido-líquido, un diseño de columna y unas condiciones de operación dados, combinando (13- 14) con (13-19) se obtiene

$$\frac{U_d}{\phi_d} + \frac{U_c}{1 - \phi_d} = u_o(1 \quad \phi_d) \tag{13-20}$$

siendo u_o una constante. La Ec. (13-20) es cúbica en ϕ_d, con una solución típica para $U_c/u_o = 0{,}1$, tal como se muestra en la Fig. 13.9. Thornton[22] indica que. cuando U_c esta fijada, un aumento de U_d da lugar a un aumento de la retención ϕ_d hasta que se alcanza el punto de inundación, para el cual $(\partial U_d/\partial \phi_d)_{U_c} = 0$. Por tanto, en la Fig. 13.9, solamente se presenta realmente la parte de la curva desde $\phi_d = 0$ hasta $(\phi_d)_f$, la retención correspondiente al punto de inundación. Por otra parte, cuando U_d está fijada, $(\partial U_c/\partial \phi_d)_{U_d} = 0$ en el punto de inundación. Al aplicar estas dos derivadas a (13-20) se obtiene

$$U_c = u_o[1 - 2(\phi_d)_f][1 \quad (\phi_d)_f]^2 \tag{13-21}$$

$$U_d = 2u_o[1 \quad (\phi_d)_f](\phi_d)_f^2 \tag{13-22}$$

Combinando (13-21) y (13-22) para eliminar u_o se obtiene la siguiente expresión para $(\phi_d)_f$

$$(\phi_d)_f = \frac{(1 + 8\frac{U_c}{U_d})^{0.5} - 3}{4\left(\frac{U_c}{U_d} - 1\right)} \tag{13-23}$$

Esta ecuación predice valores de $(\phi_d)_f$ comprendidos entre cero para $U_d/U_c = 0$ y 0,5 para $U_c/U_d = 0$. Para $U_d/U_c = 1$, $(\phi_d)_f = 1/3$. La resolución simultanea de (13-20) y (13-23) da lugar a la variación de la capacidad total en función de la relación de flujo de las fases que se representa en la Fig. 13.10. Como era de esperar, las mayores capacidades totales se obtienen para las menores relaciones de flujo de fase dispersa a fase continua.

Para valores dados de la geometría de la columna y de la velocidad de giro del rotor, los datos experimentales de Logsdail et al.[23] para un RDC a escala de

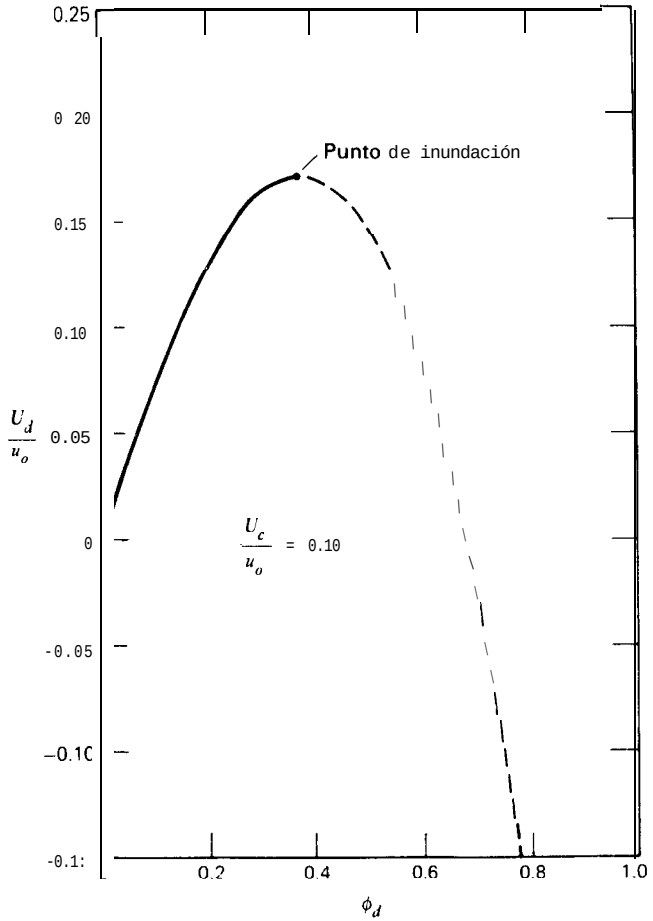


Figura 13.9 Curva típica de retención en una columna de extracción líquido-líquido.

laboratorio indican que el grupo adimensional $(u_o\mu_c\rho_c/\sigma\Delta\rho)$ es aproximadamente constante, siendo σ la tensión interfacial. Los datos de Reman y Olney[17] y de Strand, Olney y Ackerman[23] para columnas comerciales RDC con diámetros comprendidos entre 8 in. y 42 in., bien diseñadas y manejadas eficazmente, indican que este grupo adimensional tiene un valor de aproximadamente 0,01 para sistemas en los que interviene agua como fase continua o como fase dispersa. Este valor resulta adecuado para el cálculo preliminar del diámetro de columnas RDC y RPC, cuando la suma de las velocidades superficiales reales de las fases se toman como un 50% de la suma estimada para las condiciones de inundación.

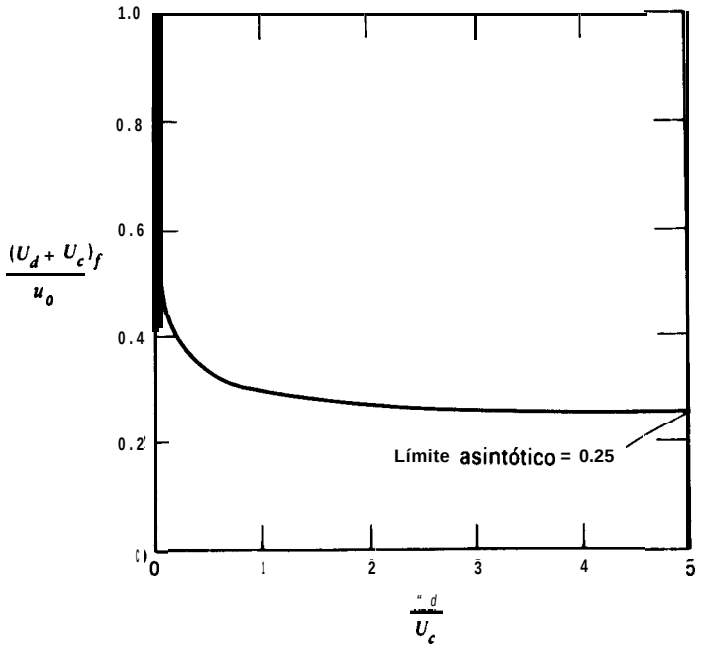


Figura 13.10 Efecto de la relación del flujo de las fases sobre la capacidad total de columnas de extracción líquido-líquido.

Ejemplo 13.4 Estímese el diámetro de un RDC para extraer acetona a partir de una disolución diluida en agua de acetona-tolueno a 20°C. Las velocidades de flujo para las fases orgánica dispersa y acuosa continua son 27 000 y 25 000 lb/h, respectivamente.

Solución. Las propiedades físicas necesarias son: $\mu = 1{,}0$ cp $(0{,}000021$ lbf/s/ft$^2)$; $\rho = 1{,}0$ g/cm^3; $\Delta\rho = 0{,}14$ g/cm^3; $\sigma = 32$ dina/cm $(0{,}00219$ lbf/ft)

$$\frac{U_d}{U_c} = \left(\frac{27{,}000}{25{,}000}\right)\left(\frac{\rho_c}{\rho_d}\right) = \left(\frac{27{,}000}{25{,}000}\right)\left(\frac{1.0}{0.86}\right) = 1.26$$

A partir de la Fig. 13.10, $(U_d + U_c)_f/u_o = 0{,}29$.
Suponiendo

$$\frac{u_o\mu_c\rho_c}{\sigma\Delta\rho} = 0.01$$

Por tanto

$$u_o = \frac{(0.01)(0.00219)(0.14)}{(0.000021)(1.0)} = 0.146 \text{ ft/s}$$

$$(U_d + U_c)_f = 0.29(0.146) = 0.0423 \text{ ft/s}$$

$$(U_d + U_c)_{50\% \text{ de la inundacion}} = \left(\frac{0.0423}{2}\right)(3600) = 76.1 \text{ ft/h}$$

$$\text{ft}^3\text{/h total} = \frac{27{,}000}{(0.86)(62.4)} + \frac{25{,}000}{(1.0)(62.4)} = 904 \text{ ft}^3\text{/h}$$

Área de la sección transversal de la columna = $A = \frac{904}{76.1} = 11.88 \text{ ft}^2$

Diámetro de la columna = $D_T = \left(\frac{4A}{\pi}\right)^{0.5} = \left[\frac{(4)(11.88)}{3.14}\right]^{0.5} = 3.9 \text{ ft}$

c l

Eficacia

A pesar de su compartimentación, las columnas de extracción líquido-líquido mecánicamente asistidas, tales como RDC y RPC, operan más próximamente como contactores diferenciales que como contactores por etapas. Por consiguiente, para tales columnas es más frecuente considerar la eficacia de etapas en términos de la HETS (altura equivalente a una etapa teórica) o como alguna función de los parámetros de transferencia de materia tal como la HTU (altura de una unidad de transferencia). Aunque desde un punto de vista teórico no es tan correcta como la HTU, se prefiere utilizar la HETS debido a que se puede aplicar directamente para determinar la altura de la columna a partir del número de etapas de equilibrio.

Desafortunadamente, debido a la gran complejidad de los sistemas líquido-líquido y al elevado número de variables que influyen sobre la eficacia de contacto, no se han desarrollado correlaciones generales para la HETS. Sin embargo, para columnas bien diseñadas y eficazmente manejadas, los datos experimentales disponibles indican que las propiedades físicas dominantes que influyen sobre la HETS son la tensión interfacial, las viscosidades de las fases y la diferencia de densidades entre las fases. Además, Reman[24] para unidades RDC y Karr y Lo[25] para columnas RPC encontraron que la HETS disminuye al aumentar el diámetro de la columna debido a los efectos de mezcla axial.

Es preferible obtener valores de la HETS realizando experimentos a escala de laboratorio con los sistemas afectados. El cambio de escala de estos valores para columnas de tamaño comercial se realiza suponiendo que la HETS varía de forma inversamente proporcional al diámetro de la columna D, elevado a una potencia que puede estar comprendida entre 0,2 y 0,4, dependiendo del sistema.

En ausencia de datos experimentales se puede utilizar la correlación aproximada de la Fig. 13. ll para el diseño preliminar, siempre que las viscosidades de las

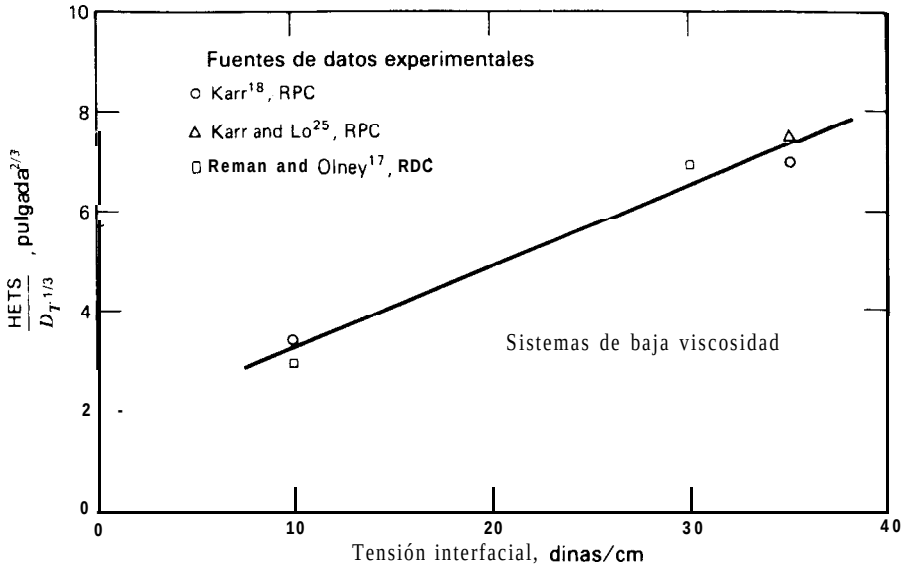


Figura 13.11 Efecto de la tensión interfacial sobre la HETS para unidades RDC y RPC.

fases sean superiores a 1 cp. Los datos puntuales corresponden esencialmente a los valores mínimos de la HETS obtenidos para unidades RDC y RPC tomando arbitrariamente el exponente un tercio para el diámetro de la columna.

Los puntos representan valores de la HETS que varían desde valores tan bajos como 6 in. para una columna de laboratorio de 3 in. de diámetro que opera con un sistema de baja tensión interfacial y baja viscosidad, tal como metilisobutilcetona-ácido acético-agua, hasta otros tan altos como 25 in. para columnas comerciales de 36 in. de diámetro que operan con sistemas de elevada tensión interfacial y baja viscosidad, tal como xileno-ácido acético-agua. Para sistemas que tienen una fase de elevada viscosidad la HETS puede ser de 24 in. o aún superior para pequeñas columnas de laboratorio.

Ejemplo 13.5 Estímese la HETS para las condiciones del Ejemplo 13.4

Solución. Puesto que el tolueno tiene una viscosidad de aproximadamente 0,6 cp. se trata de un sistema de baja viscosidad. A partir del Ejemplo 13.4, la tensión interfacial es de 32 dinas/cm. Según la Fig. 13. | 1

$$\text{HETS}/D^{1/3} = 6.9$$

Para $D = 3{,}9$ ft

$$\text{HETS} = 6.9[(3.9)(12)]^{1/3} = 24.8 \text{ in.}$$

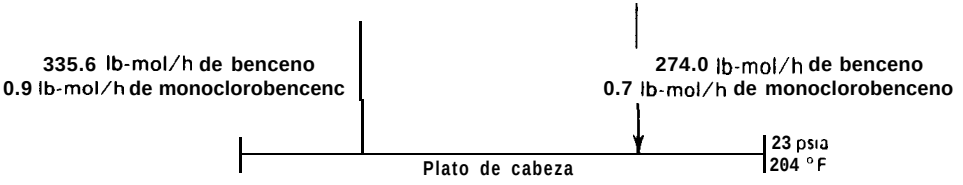
□

Referencias bibliográficas

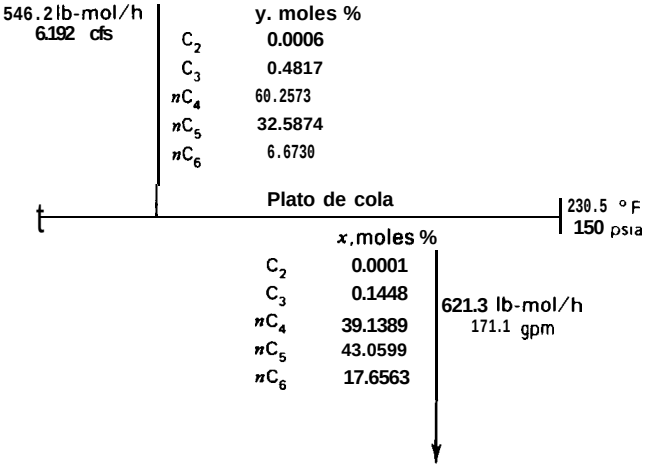
1. Souders, M., and G. G. Brown, *Ind. Eng. Chem.*, 26, 98-103 (1934).
2. Fair, J. R., *Petro/Chem Eng.*, *33*, 21 I-218 (September, 1961).
3. Sherwood, T. K., G. H. Shipley, and F. A. L. Holloway, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 765-769 (1938).
4. Glitsch Ballast Tray, Bulletin No. 159, Fritz W. Glitsch and Sons, Inc., Dallas, Texas (from FRI report of September 3, 1958).
5. Glitsch V-I Ballast Tray, Bulletin No. 160, Fritz W. Glitsch and Sons, Inc., Dallas, Texas (from FRI report of September 25, 1959).
6. Van Winkle, M., *Distillation*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1967, 572-573.
7. Oliver, E. D., *Diffusional Separation Processes: Theory, Design, and Evaluation*, John Wiley & Sons, Inc.. New York, 1966, 320–321.
8. Bubble-Tray Design Manual, Prediction of Fractionation Efficiency, AIChE, New York, 1958.
9. Drickamer, H. G., and J. R. Bradford. *Trans. AZChE, 39, 319-360* (1943).
10. O'Connell, H. E., *Trans. AZChE, 42*, 741-755 (1946).
11. Lockhart, F. J., and C. W. Leggett in *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*, Vol. *1*, ed. by K. A. Kobe and John J. McKetta, Jr., Interscience Publishers, Inc., New York, 1958, 323-326.
12. Williams, G. C., E. K. Stigger, and J. H. Nichols, *Chem. Eng. Progr.*, *46* (1), 7-16 (1950).
13. Zuiderweg, F. J., H. Verburg, and F. A. H. Gilissen, *Proc. International Symposium on Distillation*, Inst. Chem. Eng., London, 202-207 (1960).
14. Gautreaux, M. F., and H. E. O'Connell, *Chem. Eng. Progr.*, 51 (5), 232-237 (1955).
15. Koch Flexitray Design Manual, Bulletin 960, Koch Engineering Co., Inc., Wichita, Kansas, 1960.
16. Younger, A. H., *Chem. Eng.*, *62* (5), 201-202 (1955).
17. Reman, G. H., and R. B. Olney, *Chem. Eng. Progr., 52* (3), 141-146 (1955).
18. Karr, A. E., *AZChE J., 5*, 446–452 (1959).
19. Logsdail, D. H., J. D. Thornton, and H. R. C. Pratt, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 35, 301–315 *(1957).*
20. Landau, J., and R. Houlihan, *Can. J. Chem. Eng., 52, 338-344 (1974).*
21. Gayler, R., N. W. Roberts, and H. R. C. Pratt, *Trans. Znst. Chem. Eng.*, 31, 57-68 (1953).
22. Thornton, J. D., *Chem. Eng. Sci., 5*, 201-208 (1956).
23. Strand, C. P., R. B. Olney, and G. H. Ackerman, *AZChE J., 8, 252-261* (1962).
24. Reman, G. H., *Chem. Eng. Progr.*, 62 (9), 56-61 (1966).
25. Karr, A. E., and T. C. Lo, "Performance of a 36" Diameter Reciprocating-Plate Extraction Column," paper presented at the 82nd National Meeting of AIChE, Atlantic City (Aug. 29-Sept. 1, 1976).

Problemas

13.1 A continuación se indican las condiciones en el plato superior de una columna de destilación. Determínese el diámetro de la columna correspondiente a un 85% de la inundación si se utiliza un plato de válvula. Háganse las suposiciones que se consideren necesarias.



13.2 A continuación se dan las condiciones en el plato de cola de un desorbedor con ebullición. Estímese el diámetro de la columna correspondiente al 85% de la inundación para un plato de válvula.

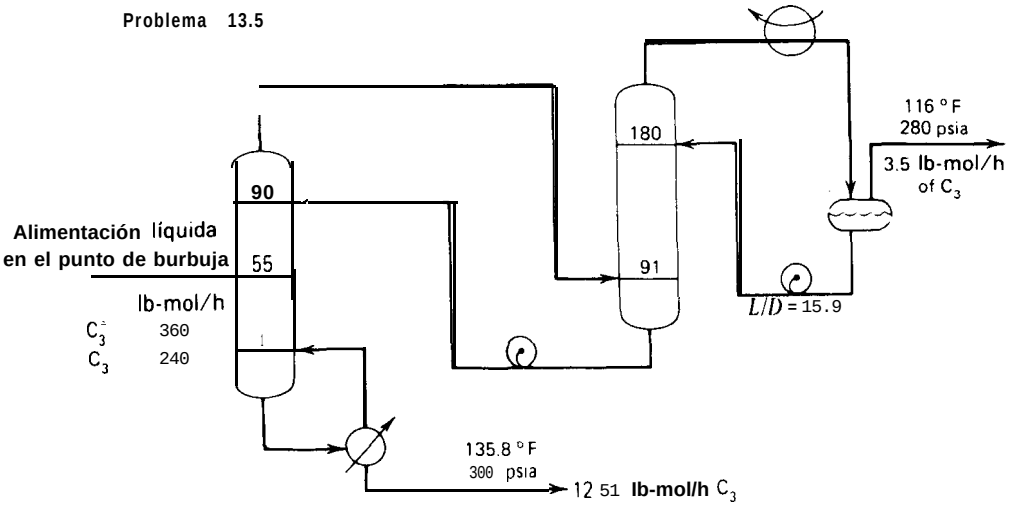


13.3 Determínese el diámetro de la columna, la eficacia de los platos, el número de platos reales y la altura de la columna de destilación del ejemplo 12. ll o 15.2 si se utilizan platos perforados.

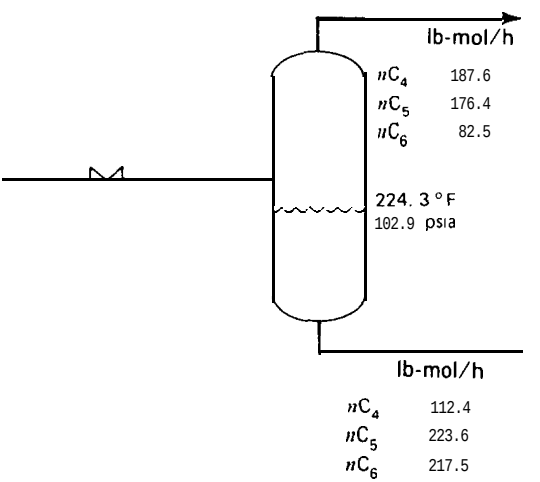
13.4 Determínese el diámetro de la columna, la eficacia de los platos, el número de platos reales y la altura de la columna para el absorbedor del Ejemplo 12.8 o 15.4 si se utilizan platos de válvula.

13.5 Tal como se muestra más abajo, la separación del propileno y propano se lleva a cabo por destilación utilizando dos columnas en serie debido a que una sola columna re-

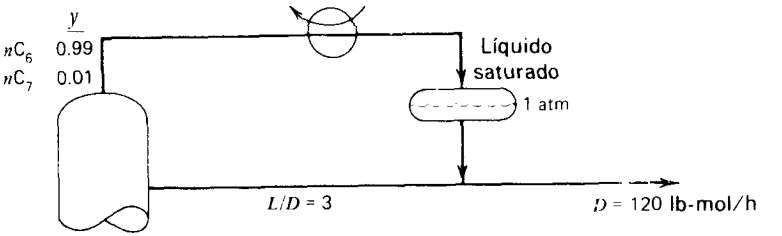
Problema 13.5



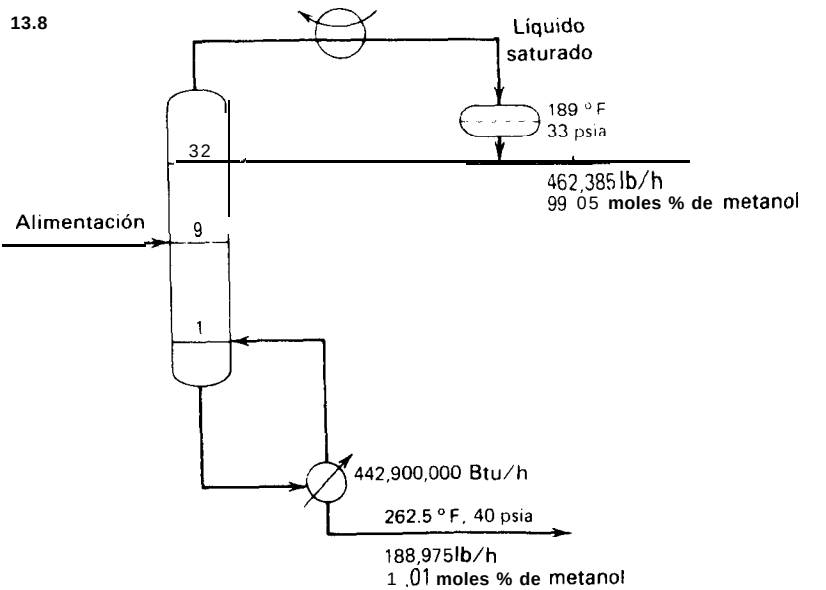
Problema 13.6



Problema 13.7



Problema 13.8



sultaría demasiado alta. El numero de los platos se refiere a etapas de equilibrio. Determínese el diámetro de la columna, la eficacia de los platos, el número de platos reales y las alturas de columna si se utilizan platos perforados.

13.6 Determínese la altura y el diámetro de un tanque de flash vertical para las condiciones que se indican.

13.7 Determínese la longitud y el diámetro de un tanque de reflujo horizontal para las condiciones que se indican.

13.8 En la figura se indican los resultados de los cálculos de diseño para una operación de destilación de la mezcla metanol-agua.

(a) Calcúlese el diámetro de la columna para el plato superior y para el plato inferior, si se utilizan platos perforados. ¿Debería la columna tener dos diámetros diferentes?
(b) Calcúlese la longitud y el diámetro del tanque horirontal de reflujo.

13.9 Estímese el diámetro y la altura de un RDC para llevar a cabo las operaciones de extracción de:

(a) El Ejemplo 12.10.
(b) El Ejemplo 15.5.

14
SÍNTESIS DE SECUENCIAS DE SEPARACIÓN

Una nueva heurística general de gran valor para el ingeniero de diseño, con independencia de que utilice o no un ordenador, es que el siguiente separador a incorporar en un punto cualquiera de una secuencia de separadores ha de ser el más barato.

Dejando a un lado las separaciones más difíciles, tanto atendiendo al factor de separación como a la fracción de escisión, hasta que no se han separado todos los componentes no clave una secuencia natural es separar primero el más barato.

Roger W. Thompson y
C. Judson King, 1972

En los capítulos precedentes se ha tratado esencialmente el diseño de separadores sencillos que dan lugar a dos productos. Sin embargo, tal como se indica en el Capítulo 1, en los problemas industriales generalmente interviene la separación de mezclas multicomponentes para obtener más de dos productos, Aun cuando con frecuencia se puede diseñar un separador complejo para obtener todos los productos

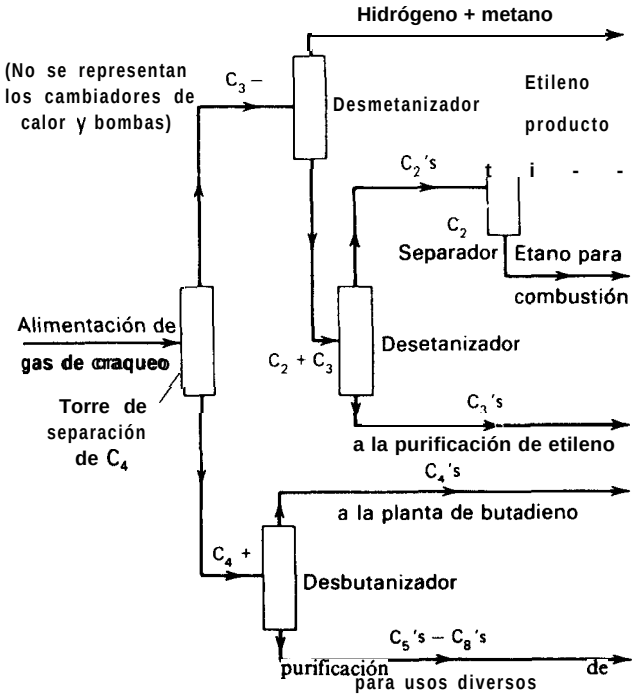


Figura 14.1 Secuencia sencilla de columnas de destilación para la etileno.

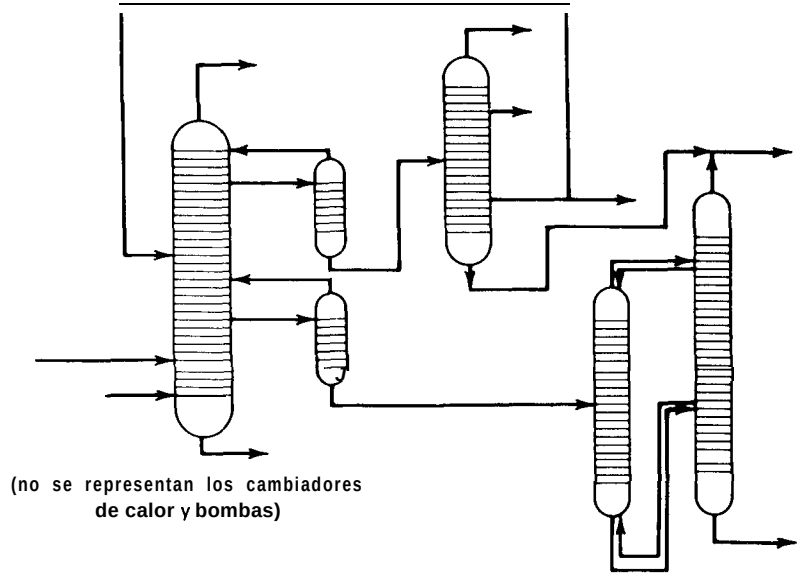


Figura 14.2 Secuencia compleja de separadores.

deseados, generalmente se utiliza una secuencia de separadores simples debido a que frecuentemente resulta más económico que un separador complejo.

Una secuencia puede ser sencilla como en la Fig. 14.1 o compleja como en la Fig. 14.2. Es sencilla si cada separador produce una escisión relativamente nítida entre dos componentes clave y no hay recirculación de productos ni de energía entre los separadores. En este capítulo se presentan métodos para la síntesis de secuencias sencillas formadas por separadores simples.

Para cada separador de una secuencia se puede calcular un coste, que es una combinación de los costes de adquisición y operación. El coste de la secuencia es la suma de los costes de los Separadores. En general se pretende la secuencia óptima o de menor coste y, tal vez, varias secuencias cercanas a la óptima. Sin embargo, antes de seleccionar una secuencia final es preciso tener en cuenta otros factores tales como operatividad, confianza y seguridad.

14.1 El problema combinatoria1 y las escisiones prohibidas

La creación de una secuencia, aún sencilla, implica decisiones relativas a medios de separación y disposición de los separadores. Supongamos que la secuencia está restringida a una sola alimentación y a separadores de dos productos que emplean todos ellos el mismo método de separación, con agentes energéticos pero no materiales de separación. Tales secuencias se presentan con frecuencia en las plantas industriales en las que se utiliza la destilación ordinaria como único método de separación. Consideremos que la alimentación del proceso contiene R componentes dispuestos en el orden decreciente de volatilidad relativa y supóngase que el orden de volatilidad relativa permanece constante a medida que la alimentación del proceso se separa en R productos, que son prácticamente puros.

Si la alimentación del proceso está compuesta de A, B y C, existen dos secuencias de dos separadores cada una, tal como se muestra en la Fig. 14.3. Si el punto de separación es entre A y B, del primer separador se obtiene la secuencia de la Fig. 14.3a, mientras que si la escisión en el primer separador es entre B y C, se obtiene la secuencia de la Fig. 14.3b. Una escisión entre A y C, en presencia de B, no es posible en secuencias sencillas de separadores simples.

Una fórmula de recursión para el número de secuencias S de la separación de una mezcla de R componentes en R productos se puede desarrollar de la siguiente forma.' Para el primer separador de la secuencia son posibles $(R$ 1) puntos de separación. Sea j el número de componentes que aparecen en el producto de cabeza y, por tanto, $(R - j)$ el número de componentes que aparecen en el producto de cola. Si S, es el número de secuencias posibles para i componentes, el número de secuencias, para una escisión determinada en el primer separador, viene dada por el producto $S_j S_{R-j}$. Pero en el primer separador son posibles (R - 1) escisiones di-

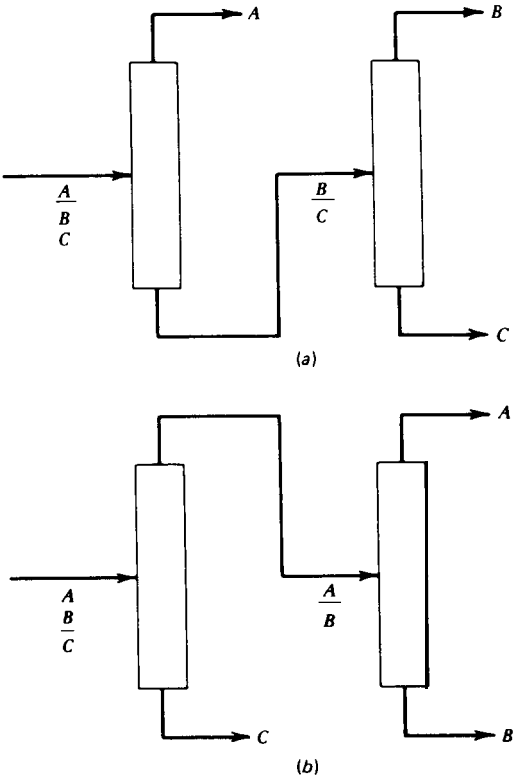


Figura 14.3 Secuencia de destilación para la separación de tres componentes. (a) Secuencia directa. (b) Secuencia indirecta.

ferentes, de forma que el número total de secuencias para R componentes viene dado por el sumatorio

$$S_R = \sum_{j=1}^{R-1} S_j S_{R-j} = \frac{[2(R-1)]!}{R!(R-1)!} \qquad (14\text{-}1)$$

Para R igual a dos solamente es posible una secuencia formada por un solo separador. Por tanto, a partir de (14-1), $S_2 = S_1 S_1 = 1$ y $S_1 = 1$. Análogamente, para $R = 3$, $S_3 = S_1 S_2 + S_2 S_1 = 2$, tal como se muestra en la Fig. 14.3. De una forma progresiva se deducen los valores que se muestran en la Tabla 14.1 para valores de R hasta ll. En la Fig. 14.4 se muestran las cinco secuencias para una alimentación de cuatro componentes.

La separación de una alimentación multicomponente produce subgrupos o corrientes de componentes adyacentes ordenados que, o bien son alimentaciones o

productos finales del separador. Por ejemplo, una alimentación de proceso de cuatro componentes que contiene cuatro componentes ordenados puede producir los 10 subgrupos diferentes que se relacionan en la Tabla 14.2 a partir de las cinco secuencias diferentes de la Fig. 14.4. En general, el número total de subgrupos diferentes G, incluyendo la alimentación del proceso, viene dado simplemente por la progresión aritmética.

$$G = \sum_{j=1}^{R} j = \frac{R(R+1)}{2} \tag{14-2}$$

Tabla 14.1 Número de separadores, secuencias, subgrupos y escisiones únicas para secuencias usando un solo método de separación

R, Número de componentes	Número de separadores en una secuencia	*S*, Número de secuencias	*G*, Número de subgrupos	*U*, Número de escisiones únicas
2	1	1	3	1
3	2	2	6	4
4	3	5	10	10
5	4	14	15	20
6	5	42	21	35
7	6	132	28	56
8	7	429	36	84
9	8	1,430	45	120
10	9	4,862	55	165
11	10	16,796	66	220

Tabla 14.2 Subgrupos para una alimentación de proceso de cuatro componentes

Alimentación de proceso Primer separador	Alimentación de los subsiguientes separadores		Productos
$\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}$	(A)
	$\begin{pmatrix} B \\ C \\ D \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix}$	(B)
		$\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}$	(C)
			(D)

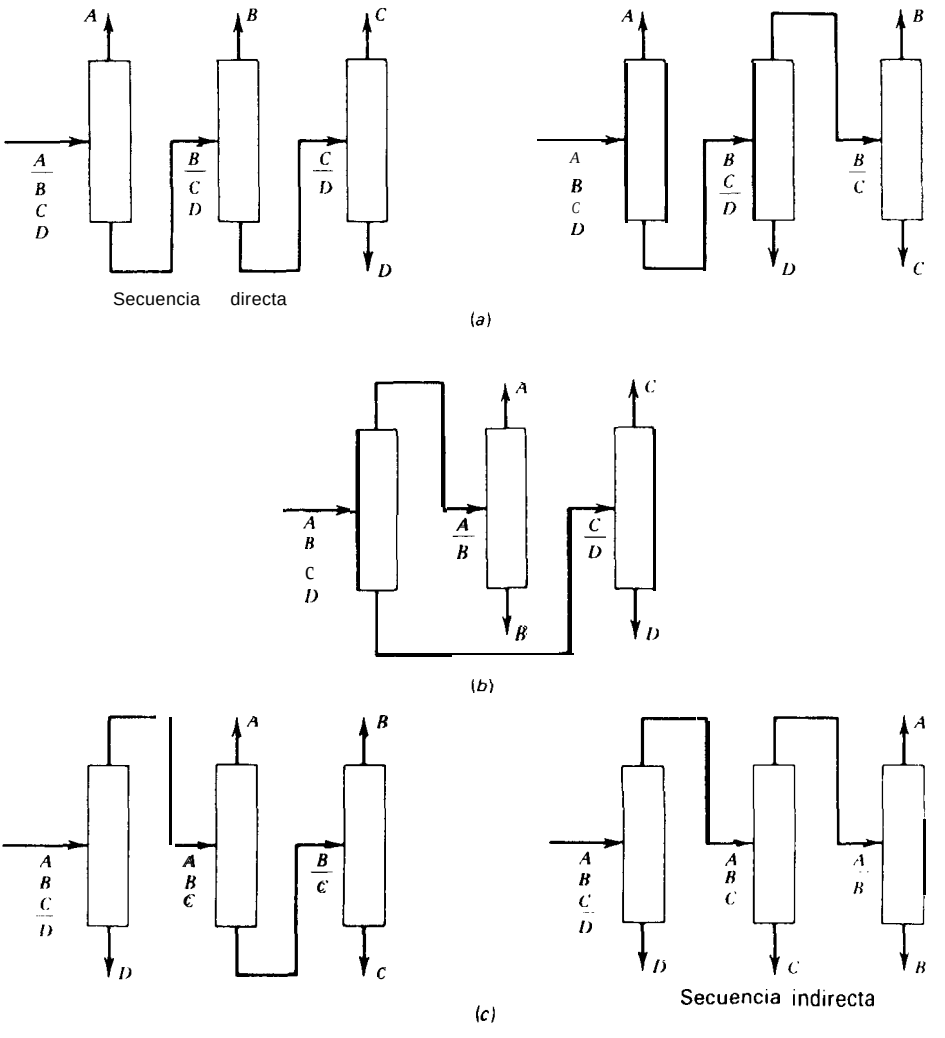


Figura 14.4 Las cinco secuencias para una alimentación de cuatro componentes. (*a*) $j = 1$. (*b*) $j = 2$, secuencia simétrica. (c)j $= 3$.

Para alimentaciones de proceso que contienen más de tres componentes. algunas escisiones serán comunes a dos o más secuencias. Para una alimentación de proceso de cuatro componentes se necesitan tres separadores para cada una de las cinco secuencias. Por tanto, el número total de separadores para todas las secuencias

es 15. Sin embargo, tal como se muestra en la Fig. 14.4 y en la Tabla 14.3, solamente 10 de ellas corresponden a escisiones únicas U dadas por la relación

$$U = \sum_{j=1}^{R-1} j(R-j) = \frac{R(R-1)(R+1)}{6} \tag{14-3}$$

Tabla 14.3 Escisiones únicas para una alimentación de proceso de cuatro componentes

Escisiones para el primer separador	Escisiones para los subsiguientes	separadores
$\left(\begin{matrix}A\\\overline{B}\\C\\D\end{matrix}\right)$	$\left(\begin{matrix}A\\\overline{B}\\C\end{matrix}\right)$	$\left(\begin{matrix}A\\\overline{B}\end{matrix}\right)$
$\left(\begin{matrix}A\\B\\\overline{C}\\D\end{matrix}\right)$	$\left(\begin{matrix}A\\B\\\overline{C}\end{matrix}\right)$	$\left(\begin{matrix}B\\\overline{C}\end{matrix}\right)$
$\begin{matrix}A\\B\\C\\0\ \overline{D}\end{matrix}$	$\left(\begin{matrix}B\\\overline{C}\\D\end{matrix}\right)$	$\left(\begin{matrix}C\\\overline{D}\end{matrix}\right)$
	$\left(\begin{matrix}B\\C\\\overline{D}\end{matrix}\right)$	

Los valores de G y U para R hasta ll se incluyen en la Tabla 14.1, a partir de la cual se desprende que al aumentar R también aumentan S, G y U. Sin embargo, en el límite cuando $R \to \infty$, $G\{R+1\}/G\{R\} \to 1$, $U\{R+1\}/U\{R\} \to$ l,pero $S\{R+1\}/S\{R\} \to 4$. Mientras que es posible diseñar todos los separadores y examinar todas las secuencias para pequeños valores de R, esto resulta prohibitivo para grandes valores de R,

Cuando una alimentación de proceso compuesta de R componentes se separa en P productos, donde $R > P$, todavía se pueden aplicar (14-1), (14-2) y (14-3) reemplazando R por P si no se obtienen productos multicomponentes por mezcla y consta de componentes adyacentes ordenados. Por ejemplo, en la Fig. 1.18, donde se obtiene un producto multicomponente (iC$_5$, nC$_5$), $R = 5$, $P = 4$ y $S = 5$.

Ejemplo 14.1 **Se** ha de utilizar la destilación ordinaria para separar la mezcla ordenada C$_2$, C$_3^=$, C$_3$, l—C$_4^=$, nC$_4$ en tres productos C$_2$; (C$_3^=$, l—C$_4^=$); (C$_3$, nC$_4$). Determínese el número de secuencias posibles.

Solución. Ninguno de los dos productos multicomponentes contiene componentes adyacentes de la lista ordenada. Por tanto, la mezcla ha de separarse completamente para obtener después por mezcla los productos (C_3,1—C_4) y (C_3, nC_4). Así, según la Tabla 14.1 tomando R como 5, $S = 14$.

□

Los problemas combinatoriales de (14-1), (14-2) y (14-3) que se resumen en la Tabla 14.1 se magnifican grandemente cuando se consideran más de un método de separación. Para el cálculo del número de secuencias posibles, Thompson y King' proponen la siguiente ecuación, que está, sin embargo, restringida a secuencias como las que se muestran en la Fig. 1.20, donde se recupera un agente másico de separación (MSA) en el separador siguiente a aquél en el que es introducido, con el fin de recircularlo. En efecto, estos dos separadores se consideran como un solo problema de separación y el agente másico de separación no se cuenta como un componente. Así, por extensión de (14-1),

$$S = T^{R-1} S_R \tag{14-4}$$

donde T es el número de diferentes métodos de separación a considerar. Por ejemplo, si $R = 4$ y se consideran como métodos de separación la destilación ordinaria, la destilación extractiva con anilina, la destilación extractiva con fenol y la extracción líquido-líquido con metanol, entonces a partir de (14-1) o de la Tabla 14.1, y (14-4), $S = 4^{4-1}(5) = 64(5) = 320$. El número de secuencias posibles es 64 veces mayor que cuando solamente se considera la destilación ordinaria. En este cálculo está implícita la suposición de que la obtención de productos multicomponentes por mezcla está prohibida. Esta restricción se contraviene en la secuencia que se muestra en la Fig. 1.20, donde se obtienen mezclas de butenos mezclando l-buteno con 2-butenos. Cuando la mezcla está permitida y no es preciso recuperar el MSA en el separador inmediatamente siguiente al separador en el que se introduce, hay un aumento adicional de las secuencias posibles. Sin embargo, si algunos separadores están prohibidos por obvias razones técnicas o económicas, el número de secuencias disminuye.

Con el fin de reducir la magnitud del problema combinatorial, es deseable realizar una selección preliminar de los métodos de separación basándose en el examen de distintos factores. Aunque no riguroso, el método gráfico de Souders[2] resulta sencillo y conveniente. Comienza con un examen de la posibilidad técnica de utilización de la destilación ordinaria que, en principio, es aplicable a toda la región de coexistencia de las fases de vapor y líquido. Esta región se extiende desde la temperatura de cristalización hasta la presión de convergencia, siempre que las especies sean térmicamente estables para las condiciones de operación. La presión de operación de la columna se determina por el método descrito en la Sección 12.1 e ilustrado en la Fig. 12.4. Si se requiere refrigeración para el condensador de ca-

beza, deben de considerarse alternativas a la destilación ordinaria, tales como absorción y absorción con ebullición. Por otra parte, si está indicada la operación a vacío de la destilación ordinaria, debe de considerarse la extracción líquido-líquido con diferentes disolventes. Entre estos extremos, la destilación ordinaria generalmente no es practicable económicamente cuando la volatilidad relativa entre los componentes clave es menor que aproximadamente 1,05. Aun cuando este índice de separación se supere, la destilación extractiva y la extracción líquido-líquido pueden resultar alternativas atractivas siempre que los índices relativos de separación (α y β, respectivamente) para estos métodos estén por encima de las respectivas curvas que se representan en la Fig. 14.5, *o* si se alcanza para estos métodos alternativos un orden de volatilidad (u otro índice de separación) que permita la obtención de productos multicomponentes sin mezclado. Para desarrollar estas curvas Souders supuso una concentración de disolvente de 67 moles % y un flujo de líquido cuatro veces superior al utilizado en la destilación ordinaria. En general, no es preciso considerar la destilación extractiva cuando la volatilidad relativa para la destilación ordinaria es superior a aproximadamente dos.

Ejemplo 14.2 Considérese el problema de separación que se representa en la Fig. 1.16 y que ha sido estudiado por Hendry y Hughes.[3] Determínese la posibilidad de dos productos por destilación ordinaria (método 1), selecciónese, si es necesario, una técnica alternativa de separación (método II) y exclúyanse las escisiones impracticables. Determínense los subproblemas de separación y el número de posibles secuencias de separación que incorporan solamente estos subproblemas.

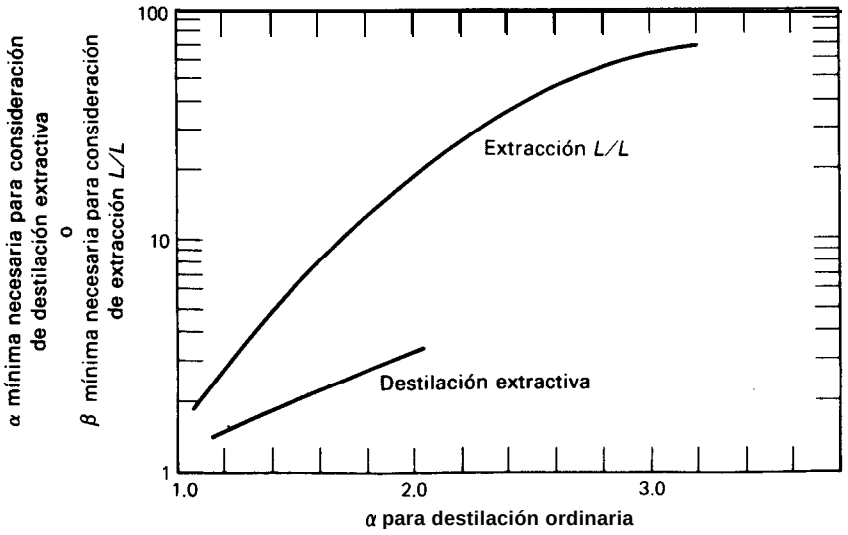


Figura 14.5 **Selectividades relativas para separadores de igual coste.**

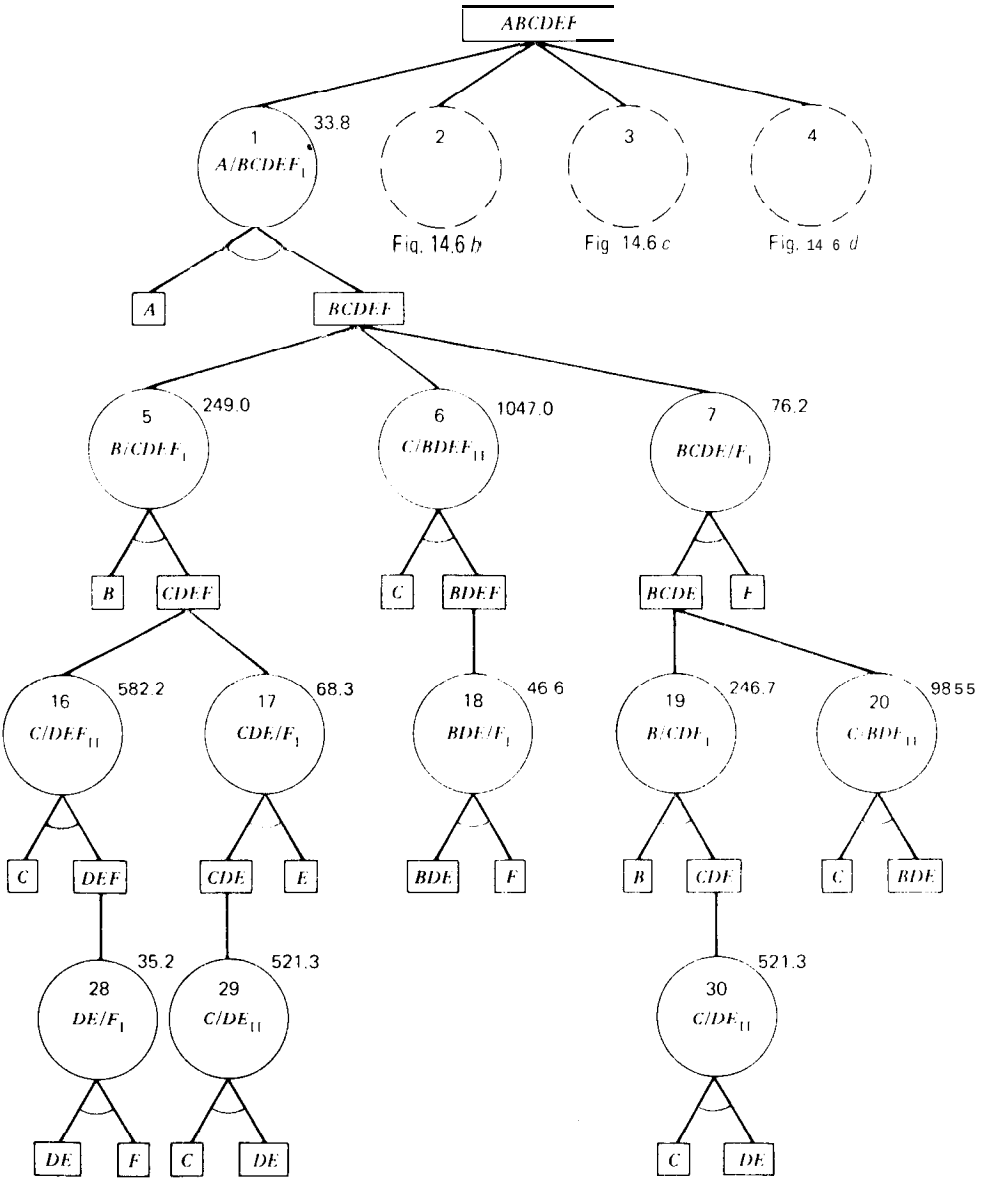


Figura 14.6 *a.* Primera rama de secuencias para el Ejemplo 14.2.

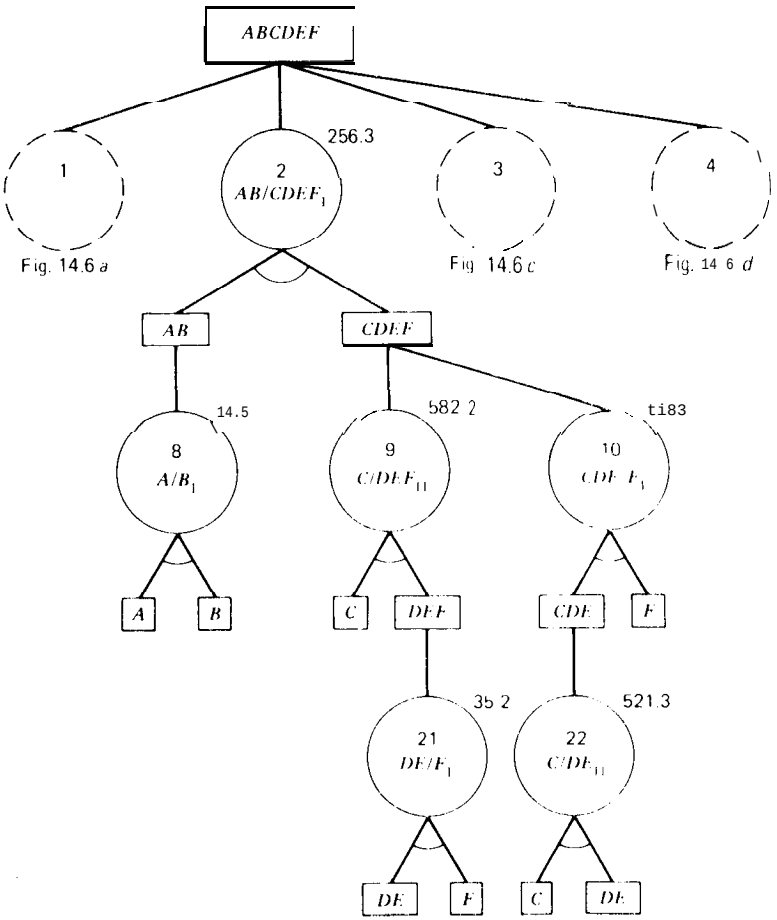


Figura 14.6 *b.* Segunda rama de secuencias para el Ejemplo 14.2

Solución. En la Tabla 1.5 se relacionan las temperaturas normales de ebullición de las seis especies. Puesto que ambos *trans*- y *cis*-buteno-2 están contenidos en el producto de butenos y son especies adyacentes cuando se ordenan por volatilidad relativa, no es preciso separarlos. Utilizando el método de la Sección 12.1 se encuentra que todas las columnas de destilación ordinaria deberán operar a presiones superiores a la atmosférica y con condensadores refrigerados por agua. Las volatilidades relativas aproximadas, suponiendo soluciones ideales a 150°F (65,5°C), son las que se indican a continuación para todas las parejas

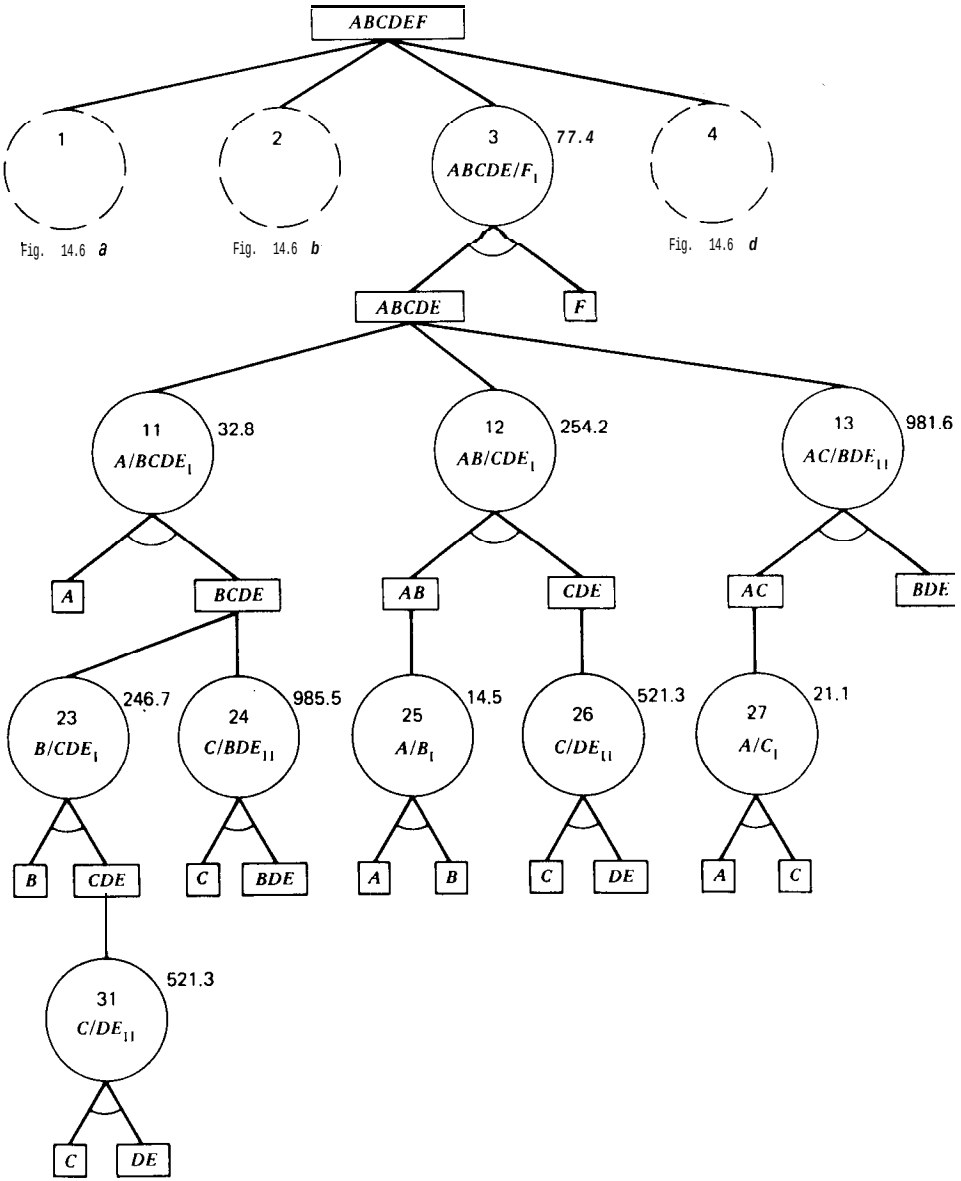


Figura 14.6 *c.* **Tercera rama de secuencias para el Ejemplo 14.2.**

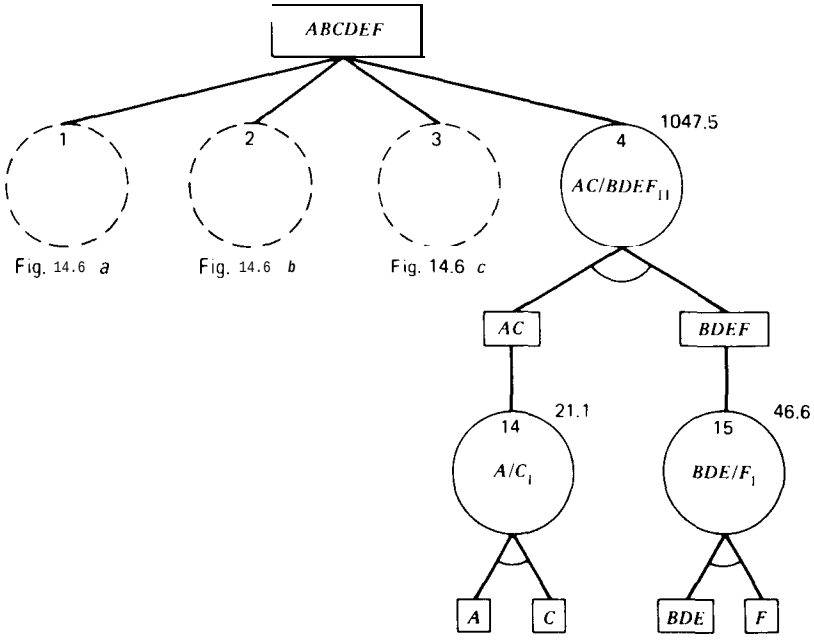


Figura 14.6 *d.* Cuarta rama de secuencias para el Ejemplo 14.2. (Datos para la Fig. 14.6 tomados de J. E. Hendry, Ph.D. thesis in chemical engineering, Universidad de Wisconsin, Madison, 1972.)

ordinarias adyacentes excepto trans-buteno-2 y cis-buteno-2, que no necesitan separarse debido a que están contenidos en el producto final de butenos:

Pareja binaria adyacente	*Volatilidad relativa aproximada a 1.50 ° F (65.5 ° C)*
PropanoA-buteno (*A/B*)	2.45
l-Buteno/*n*-butano (*B/C*)	***1.18***
n-Butano/*trans*-buteno-2 (*C/D*)	*1.03*
cis-Buteno-2/n-pentano (*E/F*)	2.50

Debido a sus elevadas volatilidades relativas, las escisiones *A/B y E/F,* aun en presencia de los demás hidrocarburos, deberán de realizarse exclusivamente por destilación ordinaria. La escisión *C/D* se considera impracticable por destilación ordinaria; la escisión *B/C es* factible, pero un método alternativo puede resultar más atractivo.

De acuerdo con Buell y Boatright,[4] el uso de furfural acuoso de aproximadamente Yb% como disolvente para destilación extractiva aumenta la volatilidad de las parafinas con respecto a las olefinas dando lugar a una inversión de volatilidad de l-buteno y n-butano y un orden de separación (*ACBDEF*). Por tanto, las tres olefinas, que están especificadas como un producto, se agrupan entre sí. La volatilidad relativa aproximada para la escisión (*C/B*) es 1,17. En presencia de *A* se podría incluir la escisión adicional (*A/C*), que para destilación

ordinaria tiene una volatilidad relativa muy favorable de 2,89. Por otra parte, la escisión $(...C/D...)_{II}$, con una volatilidad relativa de 1,70, es más atractiva que la escisión $(...C/D...)_{I}$ de acuerdo con la Fig. 14.5.

En resumen, las escisiones a considerar, con todas las demás prohibidas, son $(A/B...)_I$, $(...B/C)_I$, $(...E/F)_I$, $(A/C)_I$, $(...C/B...)_{II}$ y $(...C/D...)_{II}$. Todos los subgrupos, separaciones y secuencias posibles se pueden generar por medio de un gráfico dirigido y/o[5,6] corno el que se muestra para este Ejemplo en la Fig. 14.6, donde los nodos rectangulares representan subgrupos y los nodos circulares numerados representan separaciones. Cuando se utiliza el método II se incluye el separador para la recuperación del MSA. Una secuencia de separación se desarrolla partiendo del nodo de la alimentación del proceso y tomando decisiones sobre el camino a seguir hasta que se obtienen todos los productos. A partir de cada nodo rectangular (o) se toma un camino; cuando existen, deben tomarse ambos caminos a partir de un nodo circular (y). La Fig. 14.16 se divide en cuatro ramas principales, una para cada **una** de las cuatro posibles separaciones iniciales de las distintas secuencias. La Fig. 14.6 contiene 31 separaciones y 12 secuencias relacionadas por el número de separación en la Tabla 14.4.

c l

Los números con decimales de la Fig. 14.6 son los costes anuales de la separación, en miles de dólares por año, obtenidos a partir de los datos de Hendry.[7] Los costes de la secuencia se relacionan en la Tabla 14.4. La secuencia de menor coste se representa en la Fig. 1.20. La secuencia de mayor coste es un 31% superior

Tabla 14.4 Secuencias para el Ejemplo 14.2

Secuencia	Coste, $/año
I-5-1628	900,200
I-5-17-29	872,400
I-6-18	1,127,400
I-7-19-30	878,000
I-7-20	1,095,600
8	
2'	888,200
9–21	
8	
2	860.400
10–22	
3–11–23–31	878.200
3–11–24	1,095,700
25	
3–12	867,400
26	
3-13-27	1,080,100
4–14–15	1,115,200

que la de menor coste. Si solamente están prohibidas las escisiones $(A/C...)_{II}$ y $(...E/F)_{II}$, tal como indican Hendry y Hughes,[3] la consecuencia es 64 subproblemas únicos de separación y 227 secuencias. Sin embargo, cada una de las 215 secuencias adicionales tiene un coste que es un 350% superior al de la secuencia de menor coste.

14.2 Técnicas heurísticas y de síntesis evolutiva

Los métodos heurísticos, que abordan la solución de un problema por medio de reglas plausibles pero no infalibles, se utilizan ampliamente para evitar tener que examinar todas las secuencias posibles con el fin de encontrar las disposiciones óptima y casi óptimas. Utilizando métodos heurísticos se pueden establecer rápidamente buenas secuencias sin diseñar y estimar el coste del equipo aún en el caso de que haya un gran número de componentes a separar.

Se han propuesto numerosas reglas heurísticas para secuencias sencillas compuestas de columnas de destilación ordinaria.[8,9,10] Las reglas heurísticas más útiles se pueden seleccionar, de acuerdo con Seader y Westerberg," para desarrollar secuencias partiendo de la alimentación del proceso, en la forma que se indica a continuación.

1. Cuando los componentes adyacentes ordenados de la alimentación del proceso varían grandemente en la volatilidad relativa, la secuencia de las escisiones se establece en el orden de volatilidad relativa decreciente.
2. La secuencia de las escisiones para la separación de componentes se establece en el orden del porcentaje molar decreciente de la alimentación del proceso, cuando dicho porcentaje varía grandemente pero en cambio la variación de la volatilidad relativa es pequeña.
3. Cuando ni la volatilidad relativa ni el porcentaje molar en la alimentación varían grandemente, deben separarse los componentes uno a uno como productos de cabeza. Esta es la secuencia directa que se muestra en las Figs. 14.3*a* y 14.4*a*.

Estas tres reglas heurísticas están de acuerdo con numerosas observaciones relacionadas con el efecto de la presencia de componentes no clave sobre el coste de escisión de dos componentes clave. Las observaciones están basadas en los métodos aproximados de diseño descritos en el Capítulo 12, suponiendo flujos molares y volatilidad relativa constantes para cada pareja de componentes adyacentes. El coste de la destilación ordinaria depende fundamentalmente del número de etapas y de la velocidad de vaporización, que influyen sobre el diámetro de la columna y el consumo de calor en el calderín. La Ec. (12-12) muestra que el requerimiento del número mínimo de etapas para una determinada escisión de componentes clave es independiente de la presencia de componentes no clave. Sin embargo, se pueden utilizar las ecuaciones de Underwood para el reflujo mínimo con el fin de demostrar

que la velocidad mínima de vaporización, aun cuado no esté fuertemente afectada por la amplitud de la separación de los componentes clave, puede aumentar considerablemente cuando en la alimentación del separador hay cantidades importantes de los componentes no clave. Por tanto, de acuerdo con la relación gráfica de Gilliland de la Fig. 12. ll, para una determinada relación entre el número de etapas reales y el número mínimo de etapas teóricas, la relación real de vaporización es mayor en presencia de compomentes no clave que en ausencia de los mismos.

Ejemplo 14.3 Considérese el problema de la separación que se muestra en la Fig. 1.18, excepto que el isopentano y el n-pentano han de obtenerse como productos separados y con recuperaciones también del 98%. Utilícense reglas heurísticas para determinar una buena secuencia de unidades de destilación ordinaria.

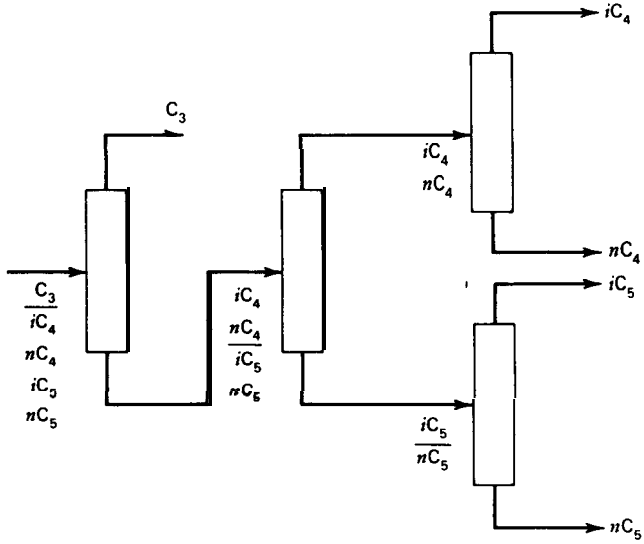


Figura 14.7 Secuencia desarrollada para el Ejemplo 14.3 a partir de la regla heurística 1.

Solución. Las volatilidades relativas aproximadas para todas las parejas adyacentes excepto iC_5/nC_5 se dan en la Tabla 1.6. Esta pareja, con una diferencia de temperaturas normales de ebullición de 8,3°C, tiene, según la Fig. 1.17, una volatilidad relativa aproximada de 1,35. Para este ejemplo hay grandes variaciones tanto de la volatilidad relativa como de los porcentajes molares en la alimentación del proceso. La elección es la regla heurística 1, que predomina sobre la 2 y conduce a la secuencia que se muestra en la Fig. 14.7, donde la primera escisión se realiza entre la pareja con volatilidad relativa más elevada. Esta secuencia corresponde también a la disposición óptima.

□

Cuando se consideran otros métodos de separación distintos de la destilación ordinaria (especialmente los que emplean agentes másicos de separación) resultan útiles dos reglas heurísticas adicionales.[3,12]

4. Cuando se utiliza un MSA, debe separarse éste en el separador siguiente a aquél en el que se ha introducido.

5. Cuando se especifican productos multicomponentes, son favorables las secuencias que conducen a estos productos directamente o con un mínimo de mezclas, excepto que las volatilidades relativas sean notablemente menores que para una secuencia que requiere separadores adicionales y mezclado.

Ejemplo 14.4 Utilícense reglas heurísticas para desarrollar una buena secuencia para el problema que se ha considerado en el Ejemplo 14.2.

Solución. Según el Ejemplo 14.2, las escisiones $(A/B...)_I$ y $(...E/F)_I$ presentan los mayores valores de la volatilidad relativa. Puesto que estos valores son casi iguales, se puede colocar cualquiera de las dos escisiones en el primer lugar de la secuencia. Elegiremos la primera, teniendo en cuenta que las pequeñas cantidades de C_3 y nC_5 en la alimentación hacen que esta decisión sea de menor importancia. Siguiendo la separación de propano *A* y n-pentano *F* por destilación ordinaria, se aplica la regla heurística 5 realizando la separación $(C/BDE)_{II}$ por destilación extractiva, seguida de un separador para recuperar el MSA. La secuencia resultante conduce directamente a la obtención del producto multicomponente BDE; sin embargo, la volatilidad relativa de $(C/BDE)_{II}$ es de solamente 1,17. Alternativamente se puede emplear la escisión $(C/DE)_{II}$, con una volatilidad relativa mucho mayor, de 1,70, precedida por la escisión $(B/CDE)_I$ para separar *B* y seguida por la recuperación del MSA, formando el producto ***BDE*** por mezcla de *B* con DE. Debido a la muy fuerte influencia de la volatilidad relativa sobre los costes, la secuencia alternativa, que se muestra en la Fig. 14.8, puede ser preferible a pesar de que requiere una separación adicional por destilación ordinaria con una volatilidad relativa baja. Aun cuando esta secuencia no es óptima, de acuerdo con la Fig. 14.6*a* y la Tabla 14.4 su coste de 878 000 $/año es casi óptimo comparado con el coste de 860 000 $/año para la secuencia óptima de la Fig. 1.20. Si se intercambian las dos primeras separaciones de la Fig. 14.8 el coste de la nueva secuencia aumenta hasta 878 200 $/año.

c l

Una vez que se ha desarrollado una buena secuencia de separación a partir de reglas heurísticas, puede tratar de mejorarse mediante síntesis evolutiva en la forma descrita por Seader y Westerberg.” Este método consiste en desplazarse desde una secuencia de partida hacia secuencias cada vez mejores a través de una sucesión de pequeñas modificaciones. Para cada secuencia es preciso evaluar su coste con el fin de determinar si es mejor. Las siguientes reglas evolutivas de Stephanopoulos y Westerberg[13] proporcionan una aproximación sistemática.

1. Intercambiar las posiciones relativas de dos separadores adyacentes.

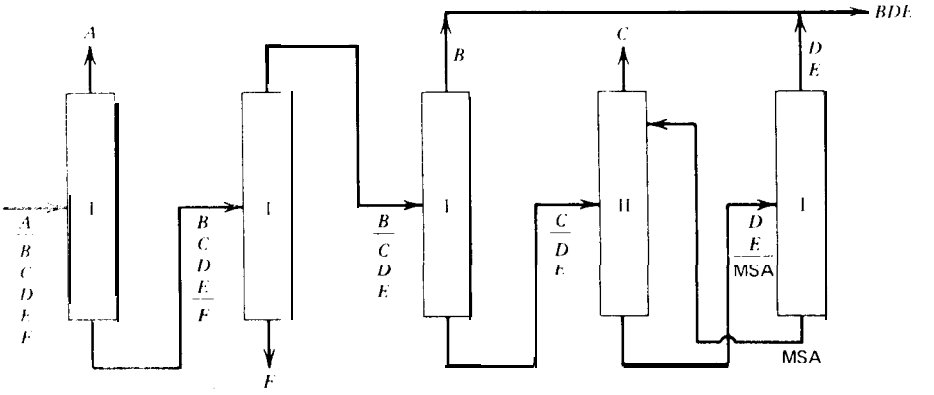


Figura 14.8 Secuencia desarrollada para el Ejemplo 14.4 por métodos heurísticos

2. Substituir una determinada separación usando el método I por la separación del método II.

Con frecuencia la síntesis evolutiva puede conducir a la secuencia óptima sin necesidad de examinar todas las secuencias. La eficacia depende de la estrategia utilizada para dirigir las modificaciones. A este respecto se utilizan las reglas heurísticas citadas anteriormente.

Ejemplo 14.5 Utilícese la síntesis evolutiva para mejorar la secuencia que se ha desarrollado por métodos heurísticos en el Ejemplo 14.4.

Solución. La secuencia de partida de la Fig. 14.8 se puede representar más convenientemente por el árbol binario de la Fig. 14.9*a*. No se puede aplicar la regla evolutiva 2 si las escisiones prohibidas del Ejemplo 14.4 siguen siéndolo. Si se aplica la regla evolutiva 1, son posibles tres intercambios:

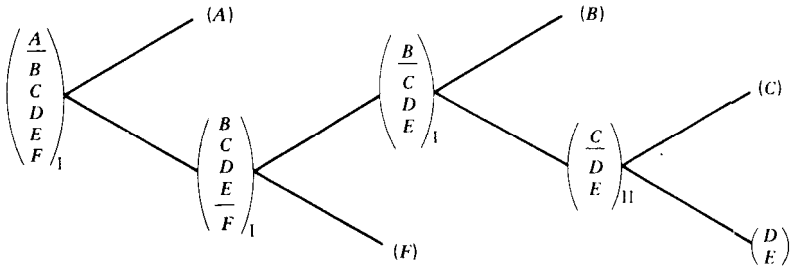
(a) $(A/B...)_I$ con $(...E/F)_I$

(b) $(...E/F)_I$ con $(B/C...)_I$

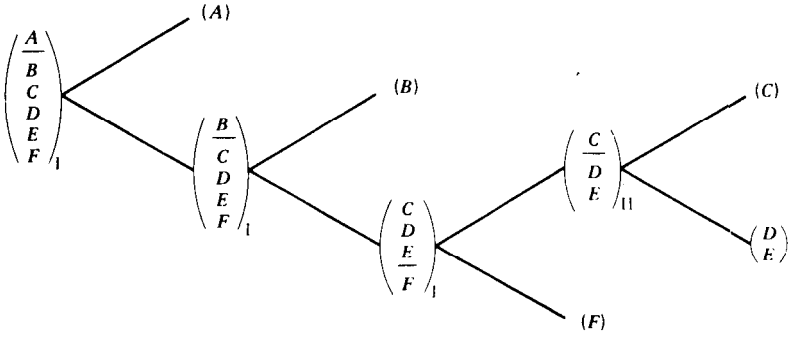
(c) $(C/D...)_{II}$ con $(B/C...)_I$

El intercambio (a) no origina un cambio apreciable en el coste de la secuencia cuando se consideran las reglas heurísticas 1 y 2. Las volatilidades relativas para los componentes clave en las dos escisiones son casi idénticas y ninguno de los dos componentes separados (A y F) se encuentran presentes en cantidades apreciables. Por tanto, no se realiza este Intercambio.

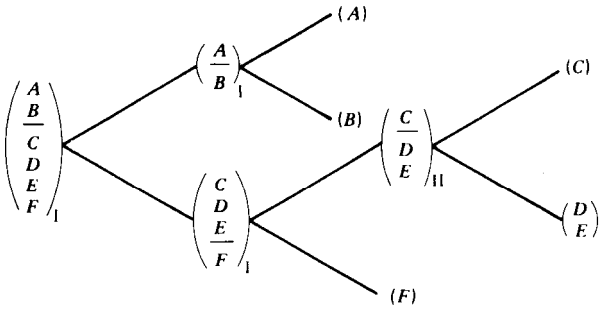
El intercambio (b) puede ser valioso. Según la Fig. 1.16, la alimentación del proceso contiene una mayor cantidad de 1-buteno B que de n-pentano F. De acuerdo con la regla heurística 2, deben separarse primeramente en la secuencia los componentes que están presentes en mayores cantidades. Sin embargo, al desarrollar la secuencia del Ejemplo 14.4 se



(a)



(b)



(c)

Figura 14.9 Síntesis evolutiva para el Ejemplo 14.5. (a) Secuencia de partida. (b) Resultado del primer intercambio. (c) Resultado de los intercambios segundo y final.

ha aplicado la regla heurística 1 y ha sido ignorada la 2. Realizando este intercambio se puede separar más fácilmente *B* en la secuencia.

El intercambio (c) dará lugar a la secuencia que produce directamente ***BDE.*** Sin embargo, según se ha visto en el Ejemplo 14.4, esta secuencia resulta más costosa debido a la baja volatilidad relativa de la separación $(C/BDE)_{II}$ por destilación extractiva. Por consiguiente, se realiza solamente el intercambio (b) con el resultado de un menor coste de 872 400 $/año que se muestra en la Fig. 14.96.

Si se aplica la regla evolutiva 1 a la secuencia de la Fig. 14.96, los nuevos intercambios posibles son:

(d) $(A/B...)_I$ con $(...B/C...)_I$

(e) $(...E/F)_I$ con $(C/D...)_{II}$

El intercambio (d) se opone a la regla heurística 1 y está conforme con la 2. Esta última debe de prevalecer en este caso debido a la muy pequeña cantidad de propano ***A,*** y la gran cantidad de l-buteno *B* en la alimentación del proceso. El intercambio (e) ofrece peores perspectivas que el intercambio (d) debido a la dificultad de la escisión $(C/D...)_{II}$. En la Fig. 14.9*c* se muestra el resultado del intercambio (d) que conduce a un coste de 860 400 $/año. Otros intercambios no son posibles y la secuencia final resulta ser la óptima.

c l

14.3 Técnicas algorítmicas de síntesis

Ningún procedimiento heurístico ni de síntesis evolutiva puede garantizar que va a generar la secuencia óptima. Sin embargo, resultan útiles en el diseño preliminar ya que generalmente conducen al desarrollo de buenas secuencias. Para el diseño final es deseable generar secuencias óptimas y casi óptimas a partir de las cuales se puede efectuar la selección final. El verdadero óptimo para una secuencia sencilla solamente se puede determinar si la optimización se realiza con respecto a las variables de diseño del separador y a la disposición de los separadores en la forma descrita por Hendry y Hughes[3] o Westerberg y Stephanopoulos.[14]

Las variables de diseño para la destilación ordinaria comprenden presión, relación de reflujo y grado de subenfriamiento, alcance del precalentamiento o preenfriamiento de la alimentación, localización de la etapa de alimentación, selección de los platos, elección de los servicios de agua y vapor, forma de operación del condensador, acercamiento a la inundación y acercamiento de temperaturas en los cambiadores de calor. Para otros separadores se incluyen otras variables adicionales de diseño para el MSA: flujo de entrada, alcance del precalentamiento o preenfriamiento y localización de la etapa de entrada. Excepto que el coste de la separación esté dominado por los servicios de vapor y agua, la minimización del coste no es especialmente sensible a estas variables de diseño para intervalos razonables de sus valores, tal como se desprende de los estudios de Heaven,[15] Hendry,' King" y Tedder.[17] Por tanto, el procedimiento de ramificación ordenada de Rodrigo y Seader[6]

se puede utilizar para encontrar las secuencias óptimas o casi óptimas, generalmente sin examinar todas las secuencias ni diseñar todos los separadores. El procedimiento resulta especialmente eficaz para grandes problemas combinatoriales si están prohibidas escisiones impracticables y si se puede hacer la suposición de que la presencia de pequeñas cantidades de componentes no clave solamente ejercen una pequeña influencia sobre los costes. En este caso solamente está permitida la distribución de los componentes clave entre los productos de cabeza y cola, dando lugar esta suposición, sugerida por Hendry y Hughes[3] a separaciones dobles y aún múltiples. Por ejemplo, la Fig. 14.6 incluye las siguientes separaciones duplicadas-8, 25; 9, 16; 10, 17; 14, 27; 15, 18; 19, 23; 20, 24; 21, 28— y una separación múltiple-22, 26, 29, 30, 31. Por tanto, de las 31 separaciones solamente 19 son únicas y son las que es preciso diseñar. Los costes de los separadores en la Fig. 14.6 están basados en la suposición de separaciones duplicadas y múltiples.

La técnica de ramificación ordenada consta de dos etapas, que se entiende mejor a partir de un gráfico *y/o* como el de la Fig. 14.6. La investigación comienza a partir de la alimentación del proceso mediante ramificación y evaluación de costes de todas las separaciones alternativas. Se utiliza el método heurístico de Thompson y King,[12] que selecciona la separación del menor coste ("primeramente el más barato"), para determinar qué rama tomar. Se realiza la correspondiente separación para producir los dos subgrupos a partir de los que se continúa el proceso de ramificación y selección hasta que aparecen los subgrupos correspondientes a todos los productos. Sin embargo, en el caso de productos multicomponentes, está permitido formarlos por mezclado. El coste total de la secuencia inicial desarrollada de esta forma se denomina *límite inicial superior* y se obtiene acumulando los costes de las separaciones tal como han sido seleccionadas. Esta secuencia de "primeramente el más barato" con frecuencia es la óptima o uno de los'esquemas de separación casi óptimo.

La segunda etapa consiste en volver atrás para ramificar de nuevo con el fin de encontrar las secuencias de menor coste. Cuando se encuentra una de éstas se toma como el nuevo límite superior. En esta fase la ramificación no tiene por qué continuarse necesariamente hasta completar una secuencia. La ramificación se interrumpe y se reanuda la vuelta atrás hasta que el coste de una secuencia parcialmente completada sobrepasa el límite superior. Por tanto, no es preciso desarrollar todas las secuencias ni diseñar y evaluar el coste de todos los separadores únicos.

El procedimiento de vuelta atrás comienza en el último separador de una secuencia ultimada o parcialmente completada mediante un retroceso al subgrupo anterior. Si a partir de este subgrupo se generan separadores alternativos, estos forman parte de las secuencias alternativas y se tienen en cuenta para la ramificación. Cuando todas estas secuencias alternativas han sido total o parcialmente completadas por comparación de sus costes con el último límite superior, la vuelta atrás se extiende a otra etapa. El procedimiento de vuelta atrás y ramificación se repite hasta que ya no quedan más secuencias por desarrollar.

Las secuencias casi óptimas que tienen costes comprendidos dentro de un porcentaje especificado de la secuencia óptima pueden desarrollarse simultáneamente en fase dos retardando el paso de ramificación hasta que el coste de una secuencia parcialmente completada sobrepase el producto del límite superior por un factor especificado (tal como, por ejemplo, 1,10).

Ejemplo 14.6 Utilícese el método de ramificación ordenada para determinar la secuencia óptima en el problema del Ejemplo 14.2.

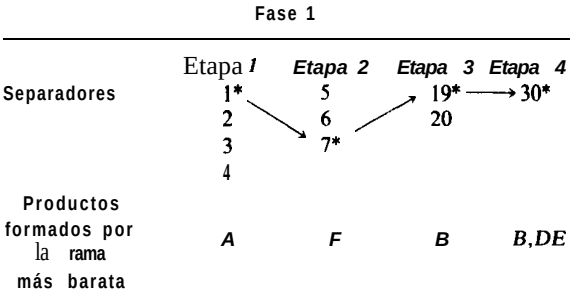


Figura 14.10 Desarrollo de la secuencia "primeramente el más barato" para el Ejemplo 14.6. (El asterisco representa el separador de menor coste para una determinada etapa de ramificación.)

Tabla 14.5 Secuencias examinadas en el Ejemplo 14.6

Secuencia (0 secuencia parcial) para los números de los separadores de la Fig. 14.6	Coste total (0 coste parcial), $/año	Comentarios
I-7-19-30	878,000	Limite inicial superior, (secuencia "primero el más barato")
I-7-20	1,095,600	
I-5-17-29	872,400	Nuevo limite superior
1–5–16–28	900,200	
(1–6)	(1,080,800)	
3–11–23–31	878,200	
3-l 1-24	1,095,700	
3–12 (25 / 26)	867,400	Nuevo límite superior
(3–13)	(1,059,000)	
8		
2 10–22	860,400	Nuevo límite superior (secuencia óptima)
8		
2 9–21	888,200	
(4)	(1,047,500)	

Solución. Utilizando la información de la Fig. 14.6, se desarrolla la secuencia inicial en la etapa uno tal como se muestra en la Fig. 14.10, donde los números hacen referencia a los números de los separadores de la Fig. 14.6 y un asterisco al lado de un número representa el separador de menor coste para una determinada etapa de ramificación. Por tanto, la secuencia "primeramente el más barato" es l-7-19-30 con un coste de 878 000 $/año. Esta secuencia, que se muestra en la Fig. 14.8, es idéntica a la desarrollada a partir de reglas heurísticas en el Ejemplo 14.4.

La etapa dos comienza con ramificación en dos etapas desde el separador 30 hasta el subgrupo *BCDE,* que es el producto de cola del separador 7. La ramificación desde este subgrupo hasta el separador 20 completa una segunda secuencia, l-7-20, con un coste total de 1 095 600 $/año, que supera al límite superior inicial. La vuelta atrás al subgrupo *BCDEF y* subsiguiente ramificación en los separadores 5, 17 y 20 desarrolla la secuencia 1-5-17-29, que es un nuevo límite superior de 872 400 $/año. Subsiguiente vuelta atrás y ramificación permite desarrollar las secuencias y secuencias parciales en el orden que se muestra en la Tabla 14.5. Con el fin de obtener la secuencia óptima se desarrollan completamente 9 de 12 secuencias y se diseñan y evalúan los costes de 27 de 31 separadores (17 de 19 separadores únicos). La secuencia óptima es solamente un 2% más barata que la secuencia "primeramente el más barato".

□

Referencias bibliográficas

1. Thompson, R. W., and C. J. King, "Synthesis of Separation Schemes," Technical Report No. LBL-614, Lawrence Berkeley Laboratory (July, 1972).
2. Souders, M., *Chem. Eng. Progr., 68* (2), 75-82 (1964).
3. Hendry, J. E., and R. R. Hughes, *Chem. Eng. Progr., 68* (6), 71-76 (1972).
4. Buell, C. K., and R. G. Boatright, *Znd. Eng. Chem., 39, 695-705* (1947).
5. Nilsson, *N.* J., *Problem-Solving Methods in Artificial Intelligence,* McGraw-Hill Book Co., New York, 1971.
6. Rodrigo, B. F. R., and J. D. Seader, *AZChE J.,* 21, 885-894 (1975).
7. Hendry, J. E., Ph.D. thesis in chemical engineering, University of Wisconsin, Madison, 1972.
8. Lockhart, F. J., *Petroleum Refiner, 26* (8), 104-108 (1947).
9. Rod, V., and J. Marek, Collect. *Czech. Chem. Commun., 24, 3240-3248* (1959).
10. Nishimura, H., and Y. Hiraizumi, *Znt. Chem. Eng., II,* 188-193 (1971).
11. Seader, J. D., and A. W. Westerberg, *AZChE J., 23,* 951-954 (1977).
12. Thompson, R. W., and C. J. King, *AZChE J.,* 18, 941-948 (1972).
13. Stephanopoulos, G., and A. W. Westerberg, *Chem. Eng. Sci.,* 31, 195-204 (1976).
14. Westerberg, A. W., and G. Stephanopoulos, *Chem. Eng. Sci.,* 30, %3-972 (1975).
15. Heaven, D. L., M.S. thesis in chemical engineering, University of California, Berkeley, 1969.

16. King, C. J., *Separation Processes*, McGraw-Hill Book Co.. New York, 1971.

17. Tedder, D. W., Ph.D. thesis in chemical engineering. University of Wisconsin, Madison. 1975.

Problemas

14.1 El efluente estabilizado procedente de una unidad de hidrogenación. tal como se indica más abajo, ha de separarse por destilación ordinaria en cinco productos relativamente puros. Se requerirán cuatro columnas de destilación. Dc acuerdo con (14-I) estas cuatro columnas pueden ordenarse según 14 secuencias posibles. Dibújense esquemas como el de la Fig. 14.4 para cada una de estas secuencias.

Componente	Flujo de alimentación lb-mol/h	Volatilidad relativa aproximada con relación a *C5*
Propano (*C3*)	10.0	8.1
Buteno-l (*B1*)	100.0	3.7
n-Butano (*NB*)	341.0	3.1
Buteno-2, isómeros (*B2*)	187.0	2.7
n-Pentano (*C5*)	40.0	1.0

14.2 La alimentación de un proceso de separación consta de las siguientes especies:

Especie número	*Especie*
1	Etano
2	Propano
3	Buteno-I
4	n-Butano

Se desea separar esta mezcla en especies esencialmente puras, y se han de explorar dos tipos de separadores.

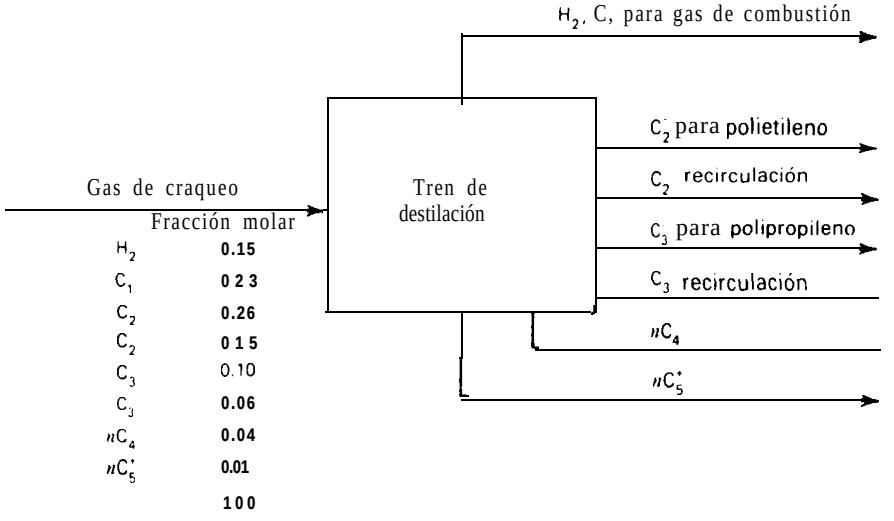
1. Destilación ordinaria
2. Destilación extractiva con furfural (Especie 5)

Las ordenaciones de separación son:

	Tipo de separador	
	1	2
Especie número	1	1
	3	2
	2	3
	4	4
	5	5

(a) Determínese el número de secuencias de separación posibles.
(b) ¿Qué escisiones se podrían prohibir de forma que se redujese grandemente el número de secuencias posibles?

14.3 El craqueo térmico de nafta produce el siguiente gas, que ha de separarse en un tren de destilación para obtener los productos indicados. Si han de alcanzarse separaciones razonablemente nítidas, determínense, por métodos heurísticos, dos buenas secuencias.

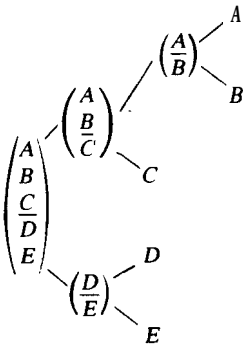


14.4 Investigadores de la Universidad de California, en Berkeley, han estudiado todas las 14 secuencias posibles para separar 200 lb-mol/h de la siguiente mezcla en sus cinco componentes con una pureza de aproximadamente 98%.[15]

Especie	*Símbolo*	*Alimentación, fracción molar*	*Volatilidad relativa aproximada con relación a n-pentano*
Propano	*A*	0.05	8.1
Isobutano	*B*	0.15	4.3
n-Butano	*C*	0.25	3.1
Isopentano	*D*	0.20	1.25
n-Pentano	*E*	0.35	1.0
		1.00	

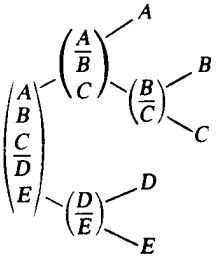
Para cada secuencia determinaron los costes anuales de operación, incluyendo la depreciación de la inversión de capital. A continuación se presentan los costes para las ***tres mejores*** secuencias y la ***peor*** secuencia.

Mejor secuencia



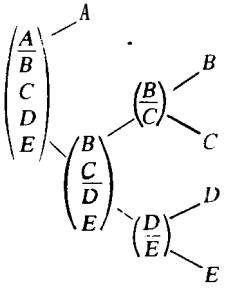
Coste = 858 780 $/año

Segunda mejor secuencia



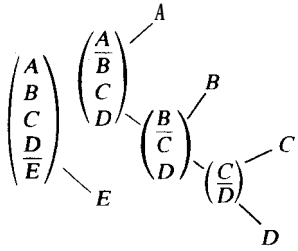
Coste = 863 580 $/año

Tercera mejor secuencia



Coste = 871 460 $/año

Peor secuencia



Coste = 939 400 $/año

Utilizando métodos heurísticos, explique con detalle y en la forma que usted mejor pueda, por qué las mejores secuencias son las mejores y la peor secuencia es la peor. ¿Qué reglas heurísticas muestran ser más importantes?

14.5 Aplique métodos heurísticos para determinar las dos secuencias más favorables del Problema 14.1.

14.6 El efluente procedente de un reactor contiene una mezcla de varios derivados clorados del hidrocarburo RH_3, juntamente con el hidrocarburo y HCl. Basándose en la siguiente información y en la reglas heurísticas, descríbanse las dos mejores secuencias. Explique sus razonamientos. Obsérvese que el HCl puede ser corrosivo.

Especie	*Lb-mol/h*	*α, relativa a RCL_3*	*Pureza deseada*
HCl	52	4.7	80%
RH_3	58	15.0	85%
RCl_3	16	1.0	98%
RH_2Cl	30	1.9	95%
$RHCl_2$	14	1.2	98%

14.7 La siguiente corriente, a 100°F y 480 psia, ha de separarse en los cuatro productos indicados. Determínese la mejor secuencia de destilación utilizando la heurística.

		Porcentaje de recuperación			
Especie	Alimentación lb-mol/h	Producto 1	Producto 2	Producto 3	Producto 4
H_2	1.5	loo			
CH_4	19.3	99			
Benceno	262.8		98		
Tolueno	84.7			98	
Bifenilo	5.1				90

14.8 La siguiente corriente, a 100°F y 20 psia, ha de separarse en los cuatro productos indicados. Determínese la mejor secuencia de destilación por medio de la heurística.

Especie	Alimentación lb-mol/h	Porcentaje de recuperación Producto 1	Producto 2	Producto 3	Producto 4
Benceno	100	98			
Tolueno	100		98		
Etilbenceno	200			98	
p-Xileno	200			98	
m-Xileno	200			98	
o-Xileno	200				98

14.9 Los siguientes datos de costes, que incluyen costes de operación y depreciación del capital invertido, pertenecen al Problema 14.1. Determínese, por la técnica de ramificación ordenada:

(a) La mejor secuencia
(b) La segunda mejor secuencia
(c) La peor secuencia

Escisión	Coste, $/año
*C*3/*B*1	15,000
HIINR	190,000
NB/*B*2	420,000
*B*2/*C*5	32,000
*C*3, *B*1/*NB*	197,000
*C*3/*B*1, NH	59,000
HI. *NB*/*B*2	500,000
*B*1/*NB*, *B*2	247,000
NR. *B*2/*C*5	64,000
NB/*B*2, *C*5	460,000
*C*3, RI. *NB*/*B*2	510,000
*C*3, *B*1/*NB*, *B*2	254,000
*C*3/*B*1, NH, *B*2	85,000
*B*1, NH. *B*2/*C*5	94,000
*B*1, *NB*/*B*2, *C*5	530,000
*B*1/*NB*, *B*2, *C*5	254,000
*C*3, *B*1, NB. *B*2/*C*5	95,000
*C*3, *B*1, *NB*/*B*2, *C*5	540,000
*C*3, *B*1/NB, *B*2, *C*5	261,000
*C*3/*B*1, *NB*, *B*2, CC	90,000

14.10 Una mezcla hipotética de las cuatro especies, *A*, *B*, *C* y *D*, ha de separarse en los cuatro componentes aislados. Se están considerando dos tipos diferentes de separadores.

ninguno de los cuales requiere un agente másico de separación. Los órdenes de separación para los dos tipos son:

Separador Tipo I	*Separador Tipo II*
A	*B*
B	*A*
c	C
D	*D*

Más abajo se dan los datos de costes anuales para todas las escisiones posibles. Utilícese la técnica de ramificación ordenada para determinar:

(a) La mejor secuencia
(b) La segunda mejor secuencia
(c) La peor secuencia

Fara cada respuesta, trácese un diagrama del esquema de separación, cuidando de indicar en cada separador si es del Tipo I o 11.

Subgrupo	**Escisión**	**Tipo de** separador	**Coste** anual X 10.000%
(A, B)	A/B	I	8
		II	15
(B, C)	B/C	I	23
		II	19
(C, D)	CID	I	10
		II	18
(A, C)	A/C	I	20
		II	6
(A, B, C)	A/B, C	I	10
	BIA. C	II	25
	A. B/C	I	25
		II	20
(B, C, D)	B/C, D	I	27
		11	22
	B. C/D	I	12
		II	20
(A, C, D)	AIC. D	I	23
		II	10
	A. CID	I	11
		II	20
(A, B, C. D)	A/B, C, D	I	14
	B/A, C, D	II	20
	A, B/C, D	I	27
		II	25
	A. B, C/D	I	13
		11	21

14.11 La siguiente corriente, a 100°F y 250 psia, ha de separarse en los cuatro productos indicados. También se dan los costes para cada separador único. Utilícese la técnica de ramificación ordenada para determinar:

(a) La mejor secuencia
(b) La segunda mejor secuencia

Especie	Símbolo	Flujo de alimentación lb-mol/h	Porcentaje de recuperación Producto 1	Producto 2	Producto 3	Producto 4
Propano	A	100	98			
i-Butano	B	300		98		
n-Butano	C	500			98	
i-Pentano	D	400				98

Separador único	Coste, $/año
A|B	26,100
BIC	94,900
CID	59,300
A|BC	39,500
ABIC	119,800
B|CD	112,600
BC|D	76,800
AIBCD	47,100
ABICD	140,500
ABC|D	94,500

14.12 La siguiente corriente, a 100°F y 300 psia, ha de separarse en cuatro productos esencialmente puros. También se indican los costes de cada separador único:

(a) Trácese un diagrama dirigido *y/o* de todo el espacio investigado.
(b) Utilícese el método de ramificación ordenada para determinar la mejor secuencia.

Especie	Símbolo	Flujo de alimentación lb-mol/h
i-Butano	A	300
n-Butano	B	500
i-Pentano	C	400
n-Pentano	D	700

Separador único	Coste, $/año
A|B	94,900
B|C	59,300
CID	169,200
A|BC	112,600
ABIC	76,800

B/CD	*78,200*
BC/D	*185,300*
Al BCD	*133,400*
AB/CD	*94,400*
ABC/D	24 1,800

14.13 Considérese el problema de separación, por destilación ordinaria, de propano *A*, isobutano *B*, n-butano C, isopentano *D* y n-pentano *E*.

(a) ¿Cuál es el número total de secuencias y escisiones únicas?

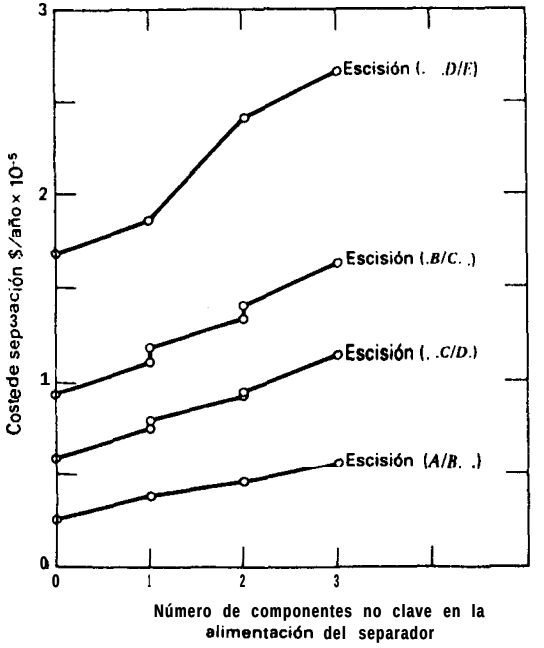
Utilizando solamente reglas heurísticas, desarróllense diagramas de flujo para:

(b) Alimentación equimolar con corrientes de productos *A*, (*B, C*) *y* (*D, E*).

(c) Alimentación compuesta por *A* = 10, *B* = *10, C* = *60, D* = 10 y *E* = *20* (moles relativos) con productos *A, B, C, D y E.*

(d) Más abajo se presenta una gráfica [A. Gómez y J. D. Seader, *AIChE J., 22, 970* (1976)] del efecto de los componentes no clave sobre el coste de la separación. Determínese la secuencia óptima, o casi óptima, para los productos (*A, B, C, D, E*) y una alimentación equimolar.

Componente	*Presión de ebullición a 100* °F	*α a la presión de ebullición*
A	*210*	
B	*65*	*2.2*
C	*35*	*1.44*
D	*5*	*2.73*
E	*0*	*1.25*



15

MÉTODOS RIGUROSOS PARA SEPARACIONES MULTICOMPONENTES EN ETAPA MÚLTIPLE

La disponibilidad de grandes calculadoras electrónicas hace posible la resolución rigurosa de los modelos de equilibrio en etapas, y la exactitud en el cálculo de una columna de destilación de múltiple etapa se encuentra limitada solamente por la precisión de los datos de equilibrio entre las fases y entalpía utilizados.

Buford D. Smith, 1973

En los capítulos precedentes se ha considerado un conjunto de métodos gráficos, empíricos y aproximados para la resolución de los problemas de separación en etapa múltiple. Salvo para casos sencillos, tales como la destilación binaria, estos métodos sólo son válidos para el estudio de diseños preliminares. El diseño final del equipo de etapa múltiple para la realización de separaciones multicomponentes requiere una determinación rigurosa de temperaturas, presiones, flujos de las corrientes, composiciones y velocidades de transferencia de calor para cada etapa.* Esta determinación se realiza resolviendo los balances de materia y energía (entalpía), y

* Sin embargo, los métodos de cálculo riguroso no pueden justificarse cuando las propiedades físicas del sistema multicomponente o la eficacia de las etapas no son bien conocidas.

relaciones de equilibrio para cada etapa. Desafortunadamente, estas relaciones son ecuaciones algebraicas no lineales que interaccionan entre sí fuertemente. En consecuencia, los métodos de resolución se vuelven complejos y tediosos. Sin embargo, una vez que estos métodos de resolución han sido programados para un ordenador digital de alta velocidad, las soluciones se alcanzan de forma rápida y casi rutinaria. Estos programas se encuentran fácilmente disponibles y son ampliamente utilizados.

15.1 Modelo teórico para una etapa de equilibrio

Considérese un separador líquido-vapor o líquido-líquido general, continuo y en estado estacionario, con un cierto número de etapas dispuestas en cascada en contracorriente. Admítase que en cada etapa se alcanza el equilibrio entre fases y que no tiene lugar ninguna reacción química. En la Fig. 15.1 se muestra el esquema en forma general de una etapa de equilibrio j para un separador líquido-vapor, donde las etapas están numeradas de arriba a abajo. La misma representación puede aplicarse al caso de un separador líquido-líquido si las corrientes líquidas de mayor densidad están representadas por las corrientes líquidas y las fases liquidas de menor densidad por las corrientes de vapor.

La entrada de la etapa j puede ser una corriente de alimentación de una o dos fases de flujo molar F_j, con una composición global de fracción molar z,,, en el componente i, temperatura T_{Fj}, presión P_{Fj}, y entalpía molar global H_{Fj}. Admítase que la presión de la alimentación es igual o mayor que la presión de la etapa P,. Cualquier sobrepresión en la alimentación $(P_F - P,)$ se reduce a cero adiabáticamente mediante la válvula F.

La entrada a la etapa j también puede ser un líquido interetapas procedente de la etapa superior j - 1, de flujo molar L_{j-1}, con una composición de fracción molar $x_{i,j-1}$, entalpía H_{Lj-1}, temperatura T_{j-1} y presión P_{j-1}, que ha de ser menor o igual que la de la etapa j. La presión de la corriente líquida procedente de la etapa j- 1 aumenta de forma adiabática por variación de la carga hidrostática en L.

De la misma forma, de la etapa inferior $j + 1$ puede entrar a la etapa j una corriente de vapor interetapas de flujo molar V_{j+1}, con una composición de fracción molar $y_{i,j+1}$, entalpía H_{Vj+1}, temperatura T_{j+1} y presión P_{j+1}. Cualquier sobrepresión $(P_{j+1} - P_j)$ se elimina adiabáticamente mediante la válvula V.

La corriente en fase vapor que abandona la etapa j posee unas propiedades intensivas $y_{i,j}$, H_{Vj}, T, y P,. Esta corriente puede dividirse en una corriente lateral de vapor de flujo molar W_j y una corriente interetapas de flujo molar V, que va a la etapa $j + 1$ o, si j = 1, abandona el separador como un producto. El líquido que sale de la etapa j tiene unas propiedades intensivas x_{ij}, H_{Lj}, T_j y P_j y está en equilibrio con el vapor $(V_j + W,)$. Este líquido puede también dividirse en una corriente líquida lateral de flujo molar U_j y una corriente interetapas o de producto de flujo molar L,, que pasa a la etapaj + 1 o, si j = N, abandona el separador como un producto.

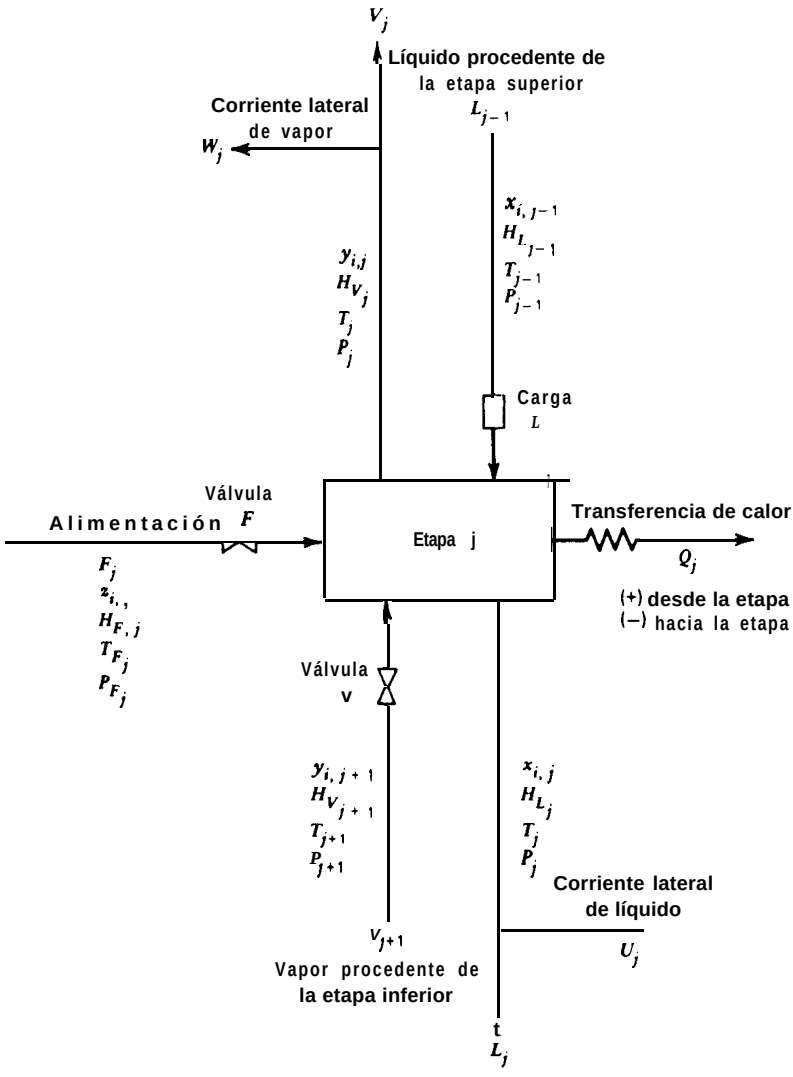


Figura 15.1 Etapa general de equilibrio.

Se puede transmitir calor con un flujo Q_j desde (+) o hacia (–) la etapa j para simular enfriadores, calentadores, condensadores y ebullidores interetapas, tal como se muestra en la Fig. 1.7. El modelo de la Fig. 15.1 no admite bombas interetapas del tipo mostrado en la Fig. 15.2. Estas bombas interetapas se utilizan con frecuen-

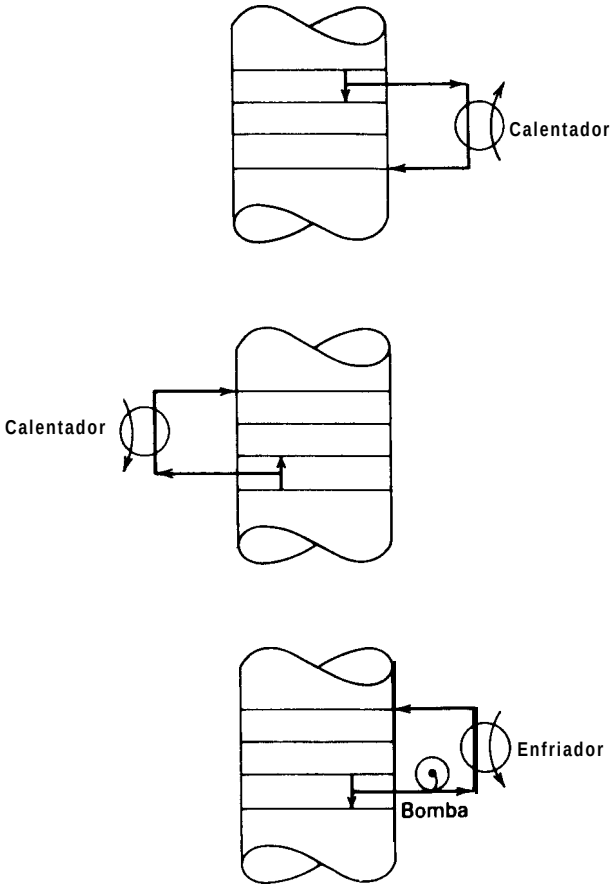


Figura 15.2 Bombas interetapas.

cia en columnas con corrientes laterales con el fin de conservar la energía y equilibrar las cargas de vapor de la columna.

Asociadas a cada etapa teórica general existen las siguientes ecuaciones expresadas en función del conjunto de variables que se muestran en la Fig. 15.1. Sin embargo, puede utilizarse un conjunto de variables distinto de éste. Por ejemplo, se pueden reemplazar las fracciones molares por los flujos de cada uno de los componentes, y los flujos de las corrientes laterales pueden expresarse como fracciones de flujos interetapas. Estas ecuaciones son similares a las utilizadas en la Sección 6.3* y, con frecuencia, de acuerdo con Wang y Henke,' se denominan ecuaciones MESH.

* A diferencia del tratamiento realizado en la Sección 6.3. aquí se incluyen los balances de materia de todos los C componentes. y se omite el balance global de materia. La presión y temperatura de las fases en equilibrio se reemplaza por la presión y temperatura de la etapa.

1. Ecuaciones *M*. Balances de materia para cada componente (C ecuaciones para cada etapa).

$$M_{i,j} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0 \quad (15\text{-}1)$$

2. Ecuaciones *E*. Relaciones de equilibrio entre fases para cada componente (*C* ecuaciones para cada etapa).

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (15\text{-}2)$$

donde K,,, representa la relación de equilibrio entre fases.

3. Ecuaciones *S*. Sumatorios de las fracciones molares (una para cada etapa).

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^{C} y_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (15\text{-}3)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^{C} x_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (15\text{-}4)$$

4. Ecuación *H*. Balance de energía (uno para cada etapa).

$$Hj = L_{j-1}H_{L_{j-1}} + V_{j+1}H_{V_{j+1}} + F_j H_{F_j} - (L_j + U_j)H_{L_j} - (V_j + W_j)H_{V_j} \quad Q_j = 0 \quad (15\text{-}5)$$

donde se ignoran las variaciones de energía cinética y potencial.

En lugar de (15-3) o (15-4) se puede utilizar una ecuación para el balance de materia total. Se obtiene combinando estas dos ecuaciones y $\Sigma_i z_{i,j} = 1.0$ con (15-l) sumado para los C componentes y a lo largo de las etapas 1 a j para dar:

$$L_j = V_{j+1} + \sum_{m=1}^{j} (F_m - U_m - W_m) - V_1 \quad (15\text{-}6)$$

En general, $K_{i,j} = K_{i,j}\{T_j, P_j, \mathbf{x}_j, \mathbf{y}_j\}$, $H_{Vj} = H_{Vj}\{T_j, P_j, \mathbf{y}_j\}$, y $H_{Lj} = H_{Lj}\{T_j, P_j, \mathbf{x}_j\}$. Si estas relaciones no se cuentan como ecuaciones y las tres propiedades no se cuentan como variables, cada etapa de equilibrio viene definida solamente por las 2C + 3 ecuaciones MESH. Una cascada en contracorriente con N etapas de este tipo, tal como se muestra en la Fig. 15.3, está representada por $N(2C + 3)$ de tales ecuaciones con $[N(3C + 10) + 1]$ variables. Si N y todas las F_j, $z_{i,j}$, T_1;,. P_{Fj}, P_j,, V_j, W, Y Q_j están especificadas, el modelo está representado por $N(2C + 3)$ ecuaciones algebraicas simultáneas con $N(2C + 3)$ variables desconocidas (de salida), compuestas por todas las $x_{i,j}$, $y_{i,j}$, L_j, V_j y T_j, donde M, E y H son ecuaciones no lineales. Si se especifican otras variables, como suele ser frecuente, se hacen las correspondientes substituciones en la lista de variables de salida. Con independencia de las especifi-

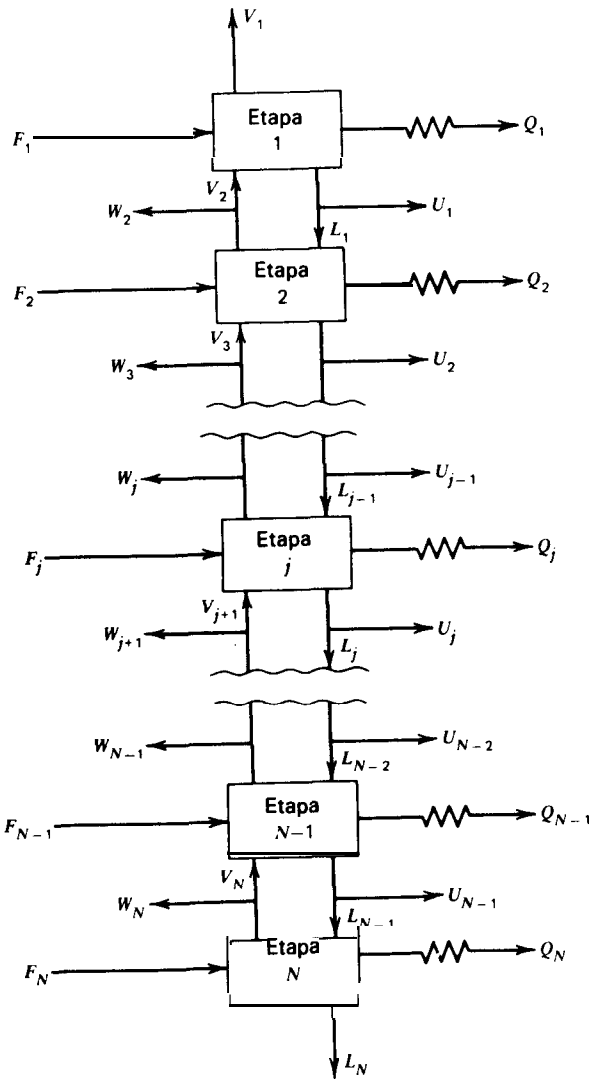


Figura 15.3 Cascada general en contracorriente de N etapas.

caciones, el resultado es un conjunto de ecuaciones no lineales que debe ser resuelto por métodos iterativos.

15.2 Estrategia general de resolución matemática

En la bibliografía existe una gran variedad de métodos iterativos para la resolución de ecuaciones algebraicas no lineales. En general, hacen uso de la separación de ecuaciones junto con la ecuación de tanteo y/o linealización por las técnicas de Newton Raphson, descritas detalladamente por Myers y Seider.[2] Este método fue utilizado en la Sección 7.4 para el cálculo de un flash adiabático.

Un primer intento para la resolución de las ecuaciones (15-1) a (15-6), u otra forma equivalente de las mismas, se realiza por el método clásico de cálculo ***etapa a etapa*** y ecuación ***a ecuación*** de Lewis-Matheson[3] (1932) y Thiele-Geddes[4] (1933), basado en el método de tanteo para la resolución de separadores sencillos con una alimentación y dos productos. De forma general se utilizaron valores ***K*** independientes de la composición y entalpía de los componentes. El método Thiele-Geddes fue formulado para el tratamiento de las especificaciones de variables del Caso II en la Tabla 6.2, donde el número de etapas de equilibrio por encima y por debajo de la alimentación, la relación de reflujo, y el flujo de destilado están especificados, y la temperatura de las etapas y los flujos de vapor (o líquido) interetapas son las variables de iteración. Aunque el método Thiele-Geddes fue ampliamente utilizado para cálculos manuales en los años siguientes a su aparición en la bibliografía, presentó un comportamiento numéricamente inestable cuando se intentó su programación en un ordenador digital. Sin embargo, Holland[5] y colaboradores desarrollaron un método de Thiele-Geddes mejorado denominado ***método theta,*** que ha sido utilizado en diferentes versiones con un éxito considerable.

El método de Lewis-Matheson es también un método de tanteo. Fue formulado, de acuerdo con las especificaciones de variables del Caso I en la Tabla 6.2, para determinar el número de etapas requeridas, dadas unas especificaciones de separación de dos componentes clave, una relación de reflujo y un criterio en la localización de la etapa de alimentación. Se precisan iteraciones interiores y exteriores. Las variables de tanteo del lazo exterior son las fracciones molares o los flujos de los componentes no clave en los productos. Las variables de tanteo del lazo interior son los flujos de vapor (o líquido) interetapas. El método de Lewis-Matheson fue ampliamente utilizado para cálculos manuales, pero también manifestó inestabilidad numérica en su utilización en ordenadores digitales.

En vez de utilizar un método de resolución ecuación a ecuación, Amundson y Pontinen[6] señalaron que las ecuaciones (15-1), (15-2) y (15-6) de las ecuaciones MESH para las especificaciones del Caso II podían ser combinadas y resueltas componente a componente a partir de un conjunto de ecuaciones lineales simultáneas para las N etapas, utilizando un método de tanteo con las mismas variables de prueba que en el método de Thiele-Geddes. Aunque la resolución de dichas ecuaciones es tediosa por métodos manuales, resulta sencilla utilizando un ordenador digital.

En un estudio clásico, Friday y Smith' analizaron de forma sistemática una serie de métodos de tanteo para la resolución de las ecuaciones MESH, considerando

cuidadosamente la elección de la variable de salida para cada ecuación. Demostraron que no hay una técnica única capaz de resolver todos los tipos de problemas. Para el caso de separadores donde la alimentación está constituida por componentes de volatilidades parecidas (puntos de ebullición próximos), recomendaron un método de Amundson-Pontinen modificado, denominado método del punto de burbuja (BP). En el caso de alimentaciones con componentes de muy diferente solubilidad o volatilidad (puntos de ebullición alejados), el método BP mostró encontrarse sometido a fallos, sugiriéndose el método denominado de suma de flujos (SR). Para casos intermedios el método de tanteo puede no converger; en este caso Friday y Smith sugieren la utilización del método de Newton-Raphson, o bien una combinación de éste con un método de tanteo. La resolución de la mayoría de los problemas se basa en métodos de Newton-Raphson, BP y SR, tratados todos en este capítulo. El método de Newton-Raphson permite una considerable flexibilidad en la elección de las variables especificadas y, por lo general, es capaz de resolver todos los problemas.

15.3 Métodos de ecuaciones de tanteo

De forma general, los modernos métodos de ecuaciones de tanteo se encuentran ya programados, son rápidos, y requieren un espacio mínimo de memoria en el ordenador. Aunque se pueden aplicar a una variedad mucho mayor de problemas que el método clásico de tanteo de Thiele-Geddes, normalmente están limitados en la misma selección de las variables especificadas. Es por esto que ni las purezas de los productos, la recuperación de las especies, los flujos interetapas ni la temperatura de las etapas pueden especificarse.

Algoritmo de la matriz tridiagonal

La clave para el éxito de los métodos de tanteo BP y SR es la matriz tridiagonal que resulta de una forma modificada de las ecuaciones M (15-1), en las cuales se procede a tantear a partir de las otras ecuaciones, seleccionando T_j y V_j como las variables de tanteo. De esta forma las ecuaciones M quedan como ecuaciones lineales en las fracciones molares desconocidas en la fase líquida. Este conjunto de ecuaciones para cada componente se resuelve mediante un algoritmo de elevada eficacia y seguridad debido a Thomas[8] y aplicado por Wang y Henke.' Las ecuaciones M modificadas se obtienen mediante la substitución de (15-2) en (15-l) para eliminar y y substituyendo (15-6) en (15-1) para eliminar L. De esta forma las ecuaciones para el cálculo de y y L se separan de las otras ecuaciones. Se obtiene así la siguiente ecuación para cada componente y etapa, donde se ha omitido el subíndice i para los términos B, C y D.

$$A_j x_{i,j-1} + B_j x_{i,j} + C_j x_{i,j+1} = D_j \qquad (15\text{-}7)$$

donde

$$A_j = V_j + \sum^{j-1} (F_m - W_m - U_m) - V_1 \qquad 2 \le j \le N \tag{15-8}$$

$$B_j = -\left[V_{j+1} + \sum_{m=1}^{j} (F_m - W_m - U_m) - V_1 + U_j + (V_j + W_j)K_{i,j} \right] \qquad 1 \le j \le N \tag{15-9}$$

$$C_j = V_{j+1}K_{i,j+1} \qquad 1 \le j \le N-1 \tag{15-10}$$

$$D_j = -F_j z_{i,j} \qquad 1 \le j \le N \tag{15-11}$$

con $x_{i,o} = 0$, $V_{N+1} = 0$, $W_1 = 0$ y $U_N = 0$, tal como se indica en la Fig. 15.3.

Si las ecuaciones M modificadas se agrupan por componentes, pueden separarse escribiéndolas como una serie de C ecuaciones separadas en la matriz tridiagonal, donde la variable de salida para cada ecuación matricial es la composición x, para toda la cascada en contracorriente de N etapas.

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 & & & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 & & & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & 0 & & & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & & & 0 & A_{N-2} & B_{N-2} & C_{N-2} & 0 \\ 0 & & & 0 & 0 & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\ 0 & & & 0 & 0 & 0 & A_N & B_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{i,1} \\ x_{i,2} \\ x_{i,3} \\ \cdots \\ x_{i,N-2} \\ x_{i,N-1} \\ x_{i,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ \cdots \\ D_{N-2} \\ D_{N-1} \\ D_N \end{bmatrix} \tag{15-12}$$

Las constantes B_j y C_j para cada componente dependen exclusivamente de las variables de tanteo T y V con tal de que los valores K sean independientes de la composición. De no ser así, las composiciones obtenidas en la iteración previa pueden utilizarse para estimar los valores K.

El algoritmo de Thomas para la resolución del conjunto de ecuaciones linealizadas (15-12) es un método Gaussiano de eliminación en el que se procede inicialmente a una eliminación progresiva comenzando en la etapa 1 y operando hasta alcanzar la etapa N, aislando finalmente $x_{i,N}$. Se obtienen así otros valores de $x_{i,j}$ comenzando con $x_{i,N-1}$ mediante una substitución por el camino inverso. En la Fig. 15.4 se muestran las formas inicial, media y final de las ecuaciones en forma matricial para el caso de cinco etapas.

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & 0 \\ 0 & 0 & A_4 & B_4 & C_4 \\ 0 & 0 & 0 & A_5 & B_5 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ D_4 \\ D_5 \end{bmatrix}$$

(a)

$$\begin{bmatrix} 1 & p_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & p_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & p_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & p_4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ q_4 \\ q_5 \end{bmatrix}$$

(b)

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \\ r_5 \end{bmatrix}$$

(c)

Figura 15.4 Matriz de los coeficientes para las ecuaciones M modificadas de un determinado componente en varios pasos del algoritmo de Thomas para cinco etapas de equilibrio (El subíndice i se ha omitido en x): (a) Matriz inicial. (b) Matriz después de la eliminación. (c) Matriz después de la substitución.

Las ecuaciones utilizadas en el algoritmo de Thomas son las siguientes:

Para la etapa 1, la ecuación (15-7) es de la forma $B_1x_{i,1} + C_1x_{i,2} = D_1$, y puede resolverse para $x_{i,1}$ en función de $x_{i,2}$ para dar

$$x_{i,1} = \frac{D_1 - C_1x_{i,2}}{B_1}$$

Haciendo el cambio de variable:

$$p_1 = \frac{C_1}{B_1} \qquad \text{y} \qquad q_1 = \frac{D_1}{B_1}$$

Entonces:

$$x_{i,1} = q_1 - p_1x_{i,2} \qquad (15\text{-}13)$$

Por tanto, los coeficientes de la matriz se transforman en $B_1 \leftarrow 1$, $C_1 \leftarrow p_1$, y $D_1 \leftarrow q_1$, donde $\leftarrow$ quiere decir "reemplazado por". Sólo se necesitan conservar los valores p_1 y q_1.

Para la etapa 2, (15-7) puede combinarse con (15-13) y resolver para $x_{i,2}$, obteniéndose

$$x_{i,2} = \frac{D_2 - A_2q_1}{B_2 - A_2p_1} - \left(\frac{C_2}{B_2 - A_2p_1}\right) x_{i,3}$$

Tomando

$$q_2 = \frac{D_2 - A_2q_1}{B_2 - A_2p_1} \qquad \text{y} \qquad p_2 = \frac{C_2}{B_2 - A_2p_1}$$

Resulta

$$x_{i,2} = q_2 - p_2 x_{i,3}$$

De esta forma $Az \leftarrow 0$, $B_2 \leftarrow 1$, $C_2 \leftarrow p_2$ y $D_2 \leftarrow q_2$. Sólo se necesitan conservar los valores de p_2 y q_2.

De forma general, podemos definir

$$p_j = \frac{C_j}{B_j - A_j p_{j-1}} \tag{15-14}$$

$$q_j = \frac{D_j - A_j q_{j-1}}{B_j - A_j p_{j-1}} \tag{15-15}$$

Por tanto,

$$x_{i,j} = q_j - p_j x_{i,j+1} \tag{15-16}$$

donde $A_j \leftarrow 0$, $B_j \leftarrow 1$, $C_j \leftarrow p_j$, y $D_j \leftarrow q_j$. Sólo se necesitan conservar los valores de p_j y q_j. De esta forma, partiendo de la etapa 1, se van calculando de forma progresiva los valores de p_j y q_j en el siguiente orden: $p_1, q_1, p_2, q_2, \ldots . p_{N-1}, q_{N-1}, q_N$. En la etapa N, la ecuación (15-16) aísla $x_{i,N}$ como

$$x_{i,N} = q_N \tag{15-17}$$

Se calculan entonces a partir de (15-16) valores sucesivos de x, substituyendo a lo largo del camino inverso en la forma

$$x_{i,j-1} = q_{j-1} - p_{j-1} x_{i,j} = r_{j-1} \tag{15-18}$$

La ecuación (15-18) corresponde a la matriz de coeficientes de identidad.

La utilización del algoritmo de Thomas en esta forma evita la recomposición de errores de ruptura en el programa debido a que, por lo general, no aparecen diferencias entre cantidades casi iguales. Además, los valores calculados de x;,, son casi siempre positivos. El algoritmo es de una elevada eficacia, requiere una mínima cantidad de memoria en el ordenador, tal como ha podido apreciarse anteriormente, y es superior a las rutinas alternativas de inversión de matrices. Un algoritmo de Thomas modificado para casos difíciles ha sido propuesto por Boston y Sullivan.[9] Tales casos tienen lugar para columnas con un elevado número de etapas de equilibrio y con componentes cuyos factores de absorción (véase (12-48)) son menores que la unidad en una sección de las etapas, y mayores que la unidad en la otra sección.

Método del punto de burbuja (BP) para destilación

Con frecuencia, en el proceso de destilación intervienen especies que cubren un estrecho margen de relaciones de equilibrio líquido-vapor (valores K). Un procedimiento de resolución particularmente efectivo para este caso fue sugerido por Friday y Smith' y desarrollado con detalle por Wang y Henke.' Se denomina como método del punto de burbuja (BP) dado que en cada iteración se calcula un nuevo

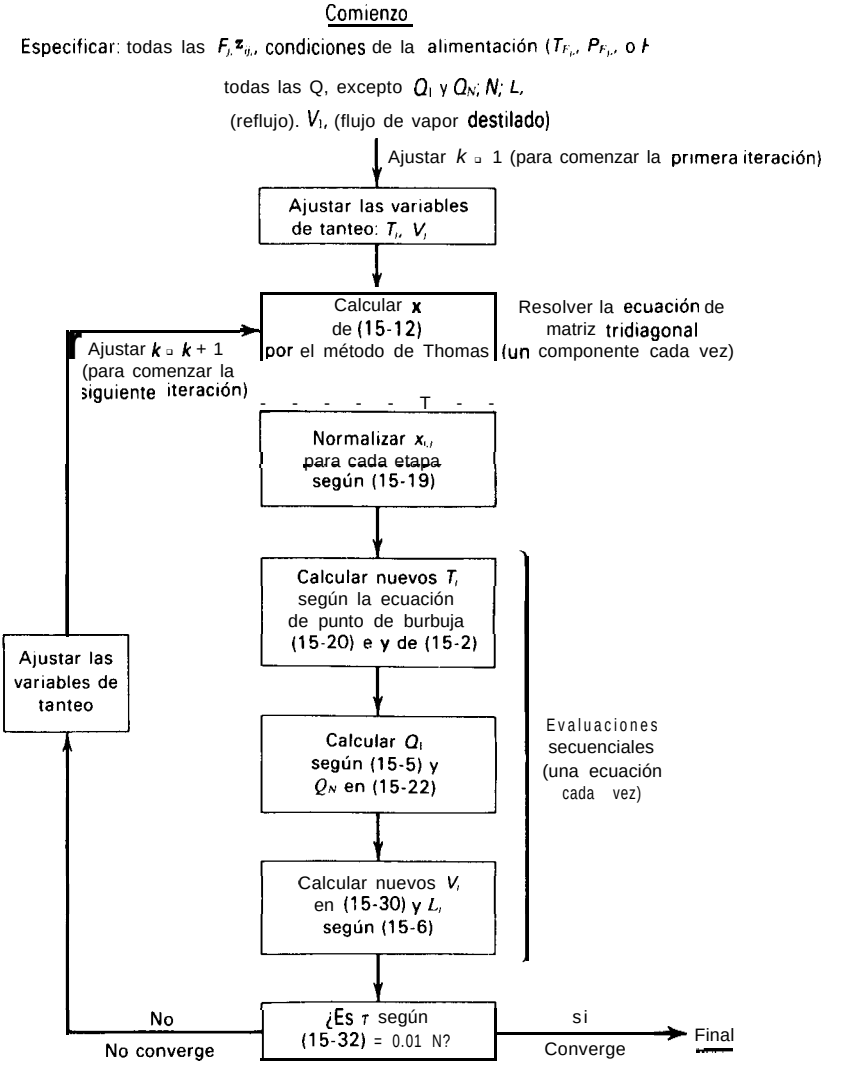


Figura 15.5 Algoritmo del método BP de Wang-Henke para destilación.

conjunto de temperaturas de las etapas a partir de las ecuaciones del punto de burbuja. En este método todas las ecuaciones son separadas y resueltas de forma secuencial, excepto las ecuaciones M modificadas, que se resuelven de forma separada para cada componente por el método de la matriz tridiagonal.

En la Fig. 15.5 se muestra el algoritmo para el método BP de Wang-Henke. Se encuentra disponible un programa de ordenador" en FORTRAN para este método. Las especificaciones del problema consisten en las condiciones y etapas de localización de todas las corrientes de alimentación, presión en cada etapa, flujos totales de todas las corrientes laterales,* flujos de transferencia de calor hacia o desde todas las etapas salvo la etapa 1 (condensador) y la etapa N (ebullidor), número total de etapas, flujo externo de reflujo en el punto de burbuja, y flujo de vapor destilado. En la Fig. 15.6 se muestra un ejemplo de especificaciones del problema.

Para iniciar los cálculos se asignan valores a las variables de tanteo. En la mayoría de los problemas es suficiente con establecer un conjunto inicial de valores V_j basados en la suposición de flujos molares constantes interetapas, utilizando los flujos de destilado, alimentación, reflujo y corrientes laterales especificados. Por lo general, se puede obtener un conjunto inicial adecuado de valores T_j calculando *o* suponiendo tanto la temperatura del punto de burbuja de un producto de colas estimado, como la temperatura de rocío de un producto de vapor destilado; o bien calculando o suponiendo la temperatura del punto de burbuja, si el destilado es líquido, o una temperatura comprendida entre las de burbuja y rocío en el caso de que el destilado sea una mezcla (vapor y líquido); y procediendo después a determinar la temperatura del resto de las etapas admitiendo una variación lineal de la temperatura con la localización de las etapas.

Para obtener x, a partir de (15-12) por el método de Thomas se precisan los valores $K_{i,j}$. Cuando estos dependen de la composición se necesitan también **supo**siciones iniciales para todos los xi,, e $y_{i,j}$, a no ser que se utilicen valores K ideales para la primera iteración. Para cada iteración, el conjunto de valores calculados x,,, de cada etapa por lo general no satisfará la restricción impuesta por (15-4). Aunque no ha sido mencionado por Wang y Henke, es aconsejable normalizar el conjunto de valores calculados $x_{i,j}$ mediante la relación

$$(x_{i,j})_{\text{normalizado}} = \frac{x_{i,j}}{\sum_{i=1}^{C} x_{i,j}} \tag{15-19}$$

Estos valores normalizados se utilizan para todos los cálculos posteriores en cuya iteración intervengan las x,,,.

Se calcula un nuevo conjunto de temperaturas T_j etapa a etapa mediante el cálculo de las temperaturas de burbuja a partir de los valores normalizados $x_{i,j}$. Friday

* El flujo de destilado liquido. en el caso de que lo haya, se representa como U_1

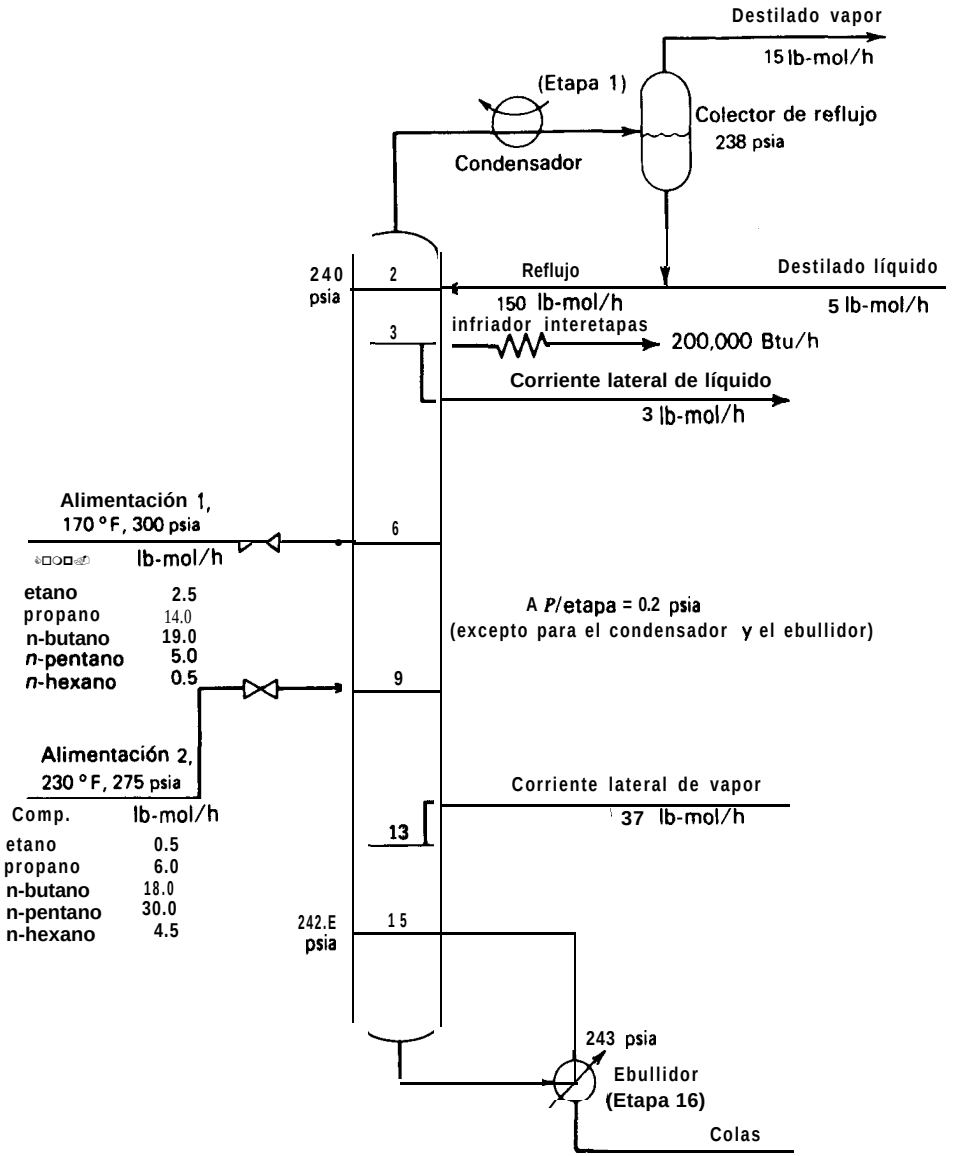


Figura 15.6 Ejemplo de especificaciones del método BP de Wang-Henke aplicado a **destilación.**

y Smith' señalaron que los cálculos del punto de burbuja para la temperatura de las etapas son particularmente efectivos para mezclas con un estrecho intervalo de valores K dado que entonces las temperaturas no son sensibles a la composición. Por ejemplo, en el caso limite en el que todos los componentes tienen idénticos valores K, la temperatura corresponde a las condiciones de $K_{ij} = 1$, y no depende de los valores x_{ij}. En el extremo opuesto, sin embargo, los cálculos de punto de burbuja para establecer la temperatura de las etapas pueden ser muy sensibles a la composición. Por ejemplo, considérese una mezcla binaria que contiene un componente con un elevado valor K que varía poco con la temperatura. El segundo componente tiene un valor K moderado que varía fuertemente con la temperatura. Este es el caso de la mezcla de metano y n-butano a 400 psia, cuyos valores K están dados en el Ejemplo 12.8. El efecto sobre el punto de burbuja de pequeñas cantidades de metano disueltoen n-butano líquido es muy importante tal como se indica en los siguientes resultados.

Fracción molar de metano en fase líquida	*Temperatura de burbuja, °F*
0.000	275
0.018	250
0.054	200
0.093	150

Así pues, el método BP es mejor cuando los componentes tienen un intervalo relativamente estrecho de valores K.

La ecuación necesaria del punto de burbuja se obtiene en la forma descrita en el Capítulo 7 mediante la combinación de (15-2) y (15-3) para eliminar $y_{i,j}$ dando

$$\sum_{i=1}^{C} K_{i,j}x_{i,j} - 1.0 = 0 \tag{15-20}$$

que es no lineal en T_j y debe resolverse por iteración. En la Fig. 7.6 se muestra un algoritmo para este cálculo cuando los valores K son dependientes de la composición. Wang y Henke prefieren utilizar el método de iteración de Muller" por su seguridad y por no precisar del cálculo de derivadas. El método de Muller precisa de tres suposiciones iniciales de T_j. Para cada suposición, el valor de S_j se calcula a partir de

$$S_j = \sum_{i=1}^{C} K_{i,j}x_{i,j} - 1.0 \tag{15-21}$$

Las tres parejas de (T_j, S_j) se ajustan mediante una ecuación cuadrática de S_j en función de T_j. Esta ecuación se utiliza para predecir T, haciendo $S_j = 0$, según im-

pone (15-20). La validez del valor de T_j así obtenido se comprueba utilizándolo para calcular S, en (15-21). El ajuste cuadrático y la comprobación de S, se repiten con las tres mejores parejas de (T_j, S,) hasta alcanzar una cierta tolerancia de convergencia, es decir $|T_j^{(n)} - T_j^{(n-1)}|/T_j^{(n)} \leq 0{,}0001$, con T en grados absolutos, siendo n el número de iteración para el lazo de temper 'a en el cálculo del punto de burbuja, o bien puede utilizarse preferiblemente S, $\leq$ 0,0001 C.

Los valores de y,,, se determinan juntamente con el cálculo de temperatura de las etapas utilizando las ecuaciones *E,* (15-2). Las entalpías molares para cada corriente de líquido y vapor que abandonan una etapa se calculan a partir de un conjunto consistente de valores de x $_{i,j}$, T, *e* $y_{i,j}$. Puesto que F_1, V_1, U_1, W_1 y L_1 están especificadas, V_2 se obtiene de forma inmediata de (15-6), y el servicio del condensador, que es una cantidad (+), se obtiene de (15-5). El servicio del ebullidor, que es una cantidad (−), se determina sumando (15-5) en todas las etapas para dar

$$Q_N = \sum_{j=1}^{N} (F_j H_{F_j} - U_j H_{L_j} - W_j H_{V_j}) - \sum_{j=1}^{N-1} Q_j - V_1 H_{V_1} - L_N H_{L_N} \qquad (15\text{-}22)$$

Se calcula un nuevo conjunto de variables de tanteo V_j mediante la aplicación del siguiente balance de energía modificado, obtenido por combinación de (15-5) y (15-6) dos veces para eliminar L_{j-1} y L_j. Una vez reordenado

$$\alpha_j V_j + \beta_j V_{j+1} = \gamma_j \qquad (15\text{-}23)$$

donde

$$\alpha_j = H_{L_{j-1}} - H_{V_j} \qquad (15\text{-}24)$$

$$\beta_j = H_{V_{j+1}} - H_{L_j} \qquad (15\text{-}25)$$

$$\gamma_j = \left[\sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - U_m) - V_1\right]\left(H_{L_j} - H_{L_{j-1}}\right) + F_j(H_{L_j} - H_{F_j}) + W_j(H_{V_j} - H_{L_j}) + Q_j \qquad (15\text{-}26)$$

y las entalpías se evalúan para las últimas temperaturas calculadas de las etapas, en vez de las utilizadas al iniciar la iteración. La ecuación (15-23), escrita en forma de matriz didiagonal, aplicada a las etapas comprendidas entre 2 y N- 1 es

$$\begin{bmatrix} \beta_2 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \alpha_3 & \beta_3 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \alpha_4 & \beta_4 & 0 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & \cdots & 0 & \alpha_{N-3} & \beta_{N-3} & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & \alpha_{N-2} & \beta_{N-2} \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \alpha_{N-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \cdots \\ 0 \\ 0 \\ \beta_{N-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_3 \\ V_4 \\ V_5 \\ \cdots \\ V_{N-2} \\ V_{N-1} \\ V_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma_2 - \alpha_2 V_2 \\ \gamma_3 \\ \gamma_4 \\ \cdots \\ \gamma_{N-3} \\ \gamma_{N-2} \\ \gamma_{N-1} \end{bmatrix} \qquad (15\text{-}27)$$

La ecuación matricial (15-27) se resuelve de forma inmediata, comenzando a resolver por la ecuación superior donde V_2 es conocida, y operando hacia abajo en la misma forma, apoyándose en los resultados anteriores. Esto es

$$V_3 = \frac{\gamma_2 - \alpha_2 V_2}{\beta_2} \tag{15-28}$$

$$V_4 = \frac{\gamma_3 - \alpha_3 V_3}{\beta_3} \tag{15-29}$$

0, en general

$$V_j = \frac{\gamma_{j-1} - \alpha_{j-1} V_{j-1}}{\beta_{j-1}} \tag{15-30}$$

y así hasta el final. Los correspondientes flujos de líquido se obtienen de (15-6)

Se considera que el método de resolución ha convergido cuando los conjuntos de valores $T_j^{(k)}$ y $V_j^{(k)}$ se encuentran dentro de un margen preestablecido de tolerancia respecto de los conjuntos de valores $T_j^{(k-1)}$ y $V_j^{(k-1)}$, donde k es el índice de iteración. Un posible criterio de convergencia es

$$\sum_{j=1}^{N} \left[\frac{T_j^{(k)} - T_j^{(k-1)}}{T_j^{(k)}} \right]^2 + \sum_{j=1}^{N} \left[\frac{V_j^{(k)} - V_j^{(k-1)}}{V_j^{(k)}} \right]^2 \leq \epsilon \tag{15-31}$$

donde T es la temperatura absoluta y ϵ es la tolerancia preestablecida. Sin embargo, Wang y Henke sugieren el siguiente criterio sencillo, basado exclusivamente en los sucesivos conjuntos de valores T_j, y que resulta adecuado.

$$\tau = \sum_{j=1}^{N} \left[T_j^{(k)} - T_j^{(k-1)} \right]^2 \leq 0.01 \text{ N} \tag{15-32}$$

Se utilizan a menudo substituciones sucesivas para iterar las variables de tanteo, esto es, los valores T_j y V_j generados por (15-20) y (15-30), respectivamente, durante una iteración, se utilizan directamente para iniciar la siguiente. Sin embargo, la experiencia indica que con frecuencia es deseable ajustar los valores de las variables de tanteo generadas antes de comenzar la siguiente iteración. Por ejemplo, deberían colocarse los límites superior e inferior de temperatura de las etapas, y los valores negativos de los flujos interetapas deberían ajustarse a un valor positivo próximo a cero. De la misma forma, para prevenir oscilaciones en las iteraciones, pueden amortiguarse los límites de cambio en los valores de V_j y T_j absoluta de una iteración a la siguiente -digamos un 10%.

Ejemplo 15.1 Realícese una iteración según el método BP para la columna de destilación propuesta en la Sección 7.7 y mostrada en la Fig. 15.7, e inclúyase un nuevo conjunto de

valores T_j a partir de (15-20). Utilícense los valores K independientes de la composición de la Fig. 7.5.

Solución. Mediante un balance global de materia

$$\text{Líquido destilado} = U_1 = F_3 - L_5 = 100 - 50 = 50 \text{ lbmol/h}$$

Entonces

$$L_1 = (L_1/U_1)U_1 = (2)(50) = 100 \text{ lbmol/h}$$

Realizando un balance global de materia al condensador total

$$V_2 = L_1 + U_1 = 100\text{-t } 50 = 150 \text{ lbmol/h}$$

Las estimaciones iniciales de las variables de tanteo son:

Etapa j	V_j, *lb-mol/h*	T_j, °*F*
1	(Fijado a 0 por especificación)	65
2	(Fijado a 150 por especificación)	90
3	150	115
4	150	140
5	150	165

A partir de la Fig. 7.5, los valores *Ka* 100 psia y a la temperatura supuesta para cada etapa son

	$K_{i,j}$				
Etapa	**1**	2	3	4	5
C_3 (1)	1.23	1.63	2.17	2.70	3.33
nC_4 (2)	0.33	0.50	0.71	0.95	1.25
nC_5 (3)	0.103	***0.166***	0.255	0.36	0.49

La ecuación matricial (15-12) para el primer componente C_3 se desarrolla a continuación, De (15-8) con $V_1 = 0$, $W = 0$

$$A_j = V_j + \sum_{m=1}^{j-1} (F_m - U_m)$$

Esto es, $A_5 = V_5 + F_3 - U_1 = 150 + 100 - 50 = 200$ lbmol/h. De forma similar $A_4 = 200$, $A_3 = 100$, y $A_1 = 100$ en las mismas unidades.

Según (15-9) con $V_1 = 0$, $W = 0$

$$B_j = -\left[V_{j+1} + \sum_{m=1}^{j} (F_m - U_m) + U_j + V_j K_{i,j}\right.$$

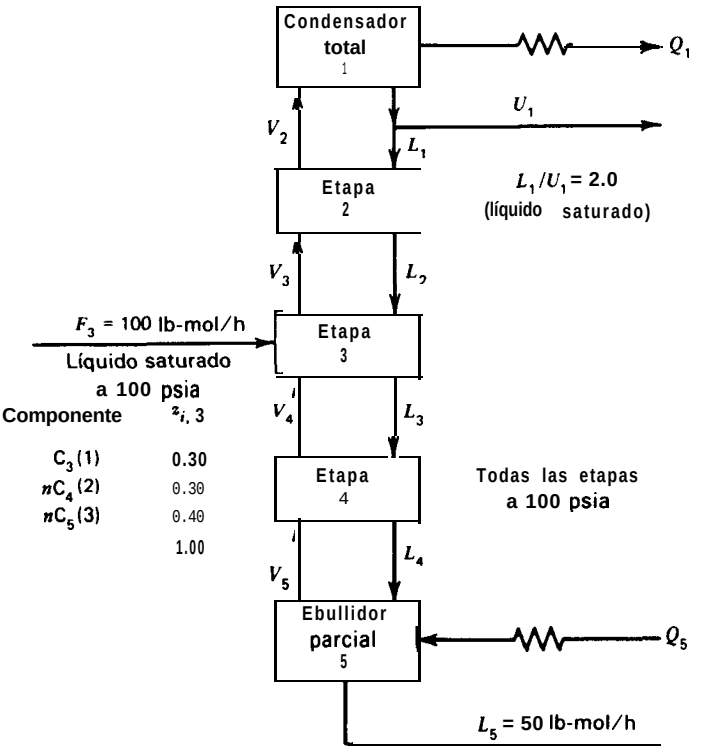


Figura 15.7 Especificaciones para la columna de destilación del Ejemplo 15.1.

Esto es, $B_5 = -[F_3 - U_1 + V_5K_{1,5}] = -[100 - 50 + (150)3,33] = -549,5$ lbmol/h. De la misnia forma, $B_4 = -605$, $B_3 = -525,5$, $B_2 = -344,5$ y $B_1 = -150$, en las mismas unidades.

A partir de (15-10), $C_j = V_{j+1}K_{1,j+1}$. Por tanto, $C_1 = V_2K_{1,2} = 150(1,63) = 244,5$ lbmol/h. De forma similar, $C_2 = 325,5$, $C_3 = 405$, y $C_4 = 499,5$, en las mismas unidades.

De (15-I 1), $D_j = -F_jz_{1,j}$. Por tanto, $D_3 = -100(0,30) = -30$ lbmol/h. De la misma forma, $D_1 = D_2 = D_4 = D_5 = 0$.

La substitución de los valores anteriores en (15-7) da

$$\begin{bmatrix} -150 & 244.5 & 0 & 0 & 0 \\ 100 & -344.5 & 325.5 & 0 & 0 \\ 0 & 100 & -525.5 & 405 & 0 \\ 0 & 0 & 200 & -605 & 499.5 \\ 0 & 0 & 0 & 200 & -549.5 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{1,1} \\ x_{1,2} \\ x_{1,3} \\ x_{1,4} \\ x_{1,5} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -30 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Utilizando (15-14) y (15-15), se aplica el primer paso del algoritmo de Thomas tal como se indica a continuación

$$p_1 = \frac{C_1}{B_1} = 244.5/(-150) = -1.630$$

$$q_1 = \frac{D_1}{B_1} = 0/(-150) = 0$$

$$p_2 = \frac{C_2}{B_2 - A_2 p_1} = \frac{325.5}{-344.5 - 100(-1.630)} = -1.793$$

Realizando cálculos similares, la ecuación matricial, una vez aplicado el procedimiento de eliminación, es

$$\begin{bmatrix} 1 & -1.630 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1.793 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1.170 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1.346 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{1,1} \\ x_{1,2} \\ x_{1,3} \\ x_{1,4} \\ x_{1,5} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0.0867 \\ 0.0467 \\ 0.0333 \end{bmatrix}$$

Realizando la substitución de valores en el sentido inverso según (15-17) y (15-18) se obtiene

$$x_{1,5} = q_5 = 0.0333$$

$$x_{1,4} = q_4 - p_4 x_{1,5} = 0.0467 - (-1.346)(0.0333) = 0.0915$$

De forma similar

$$x_{1,3} = 0.1938 \qquad x_{1,2} = 0.3475 \qquad x_{1,1} = 0.5664$$

Las ecuaciones matriciales para nC$_4$ y nC$_5$ se resuelven de la misma manera, obteniéndose

	$x_{i,j}$				
Etapa	1	2	3	4	5
C$_3$	0.5664	0.3475	0.1938	0.0915	0.0333
nC$_4$	0.1910	0.3820	0.4483	0.4857	0.4090
nC$_5$	0.0191	0.1149	0.3253	0.4820	0.7806
$\sum_i x_{i,j}$	0.7765	0.8444	0.9674	1.0592	1.2229

Una vez normalizadas las composiciones, se calculan las temperaturas de burbuja a 100 psia de forma iterativa a partir de (15-20), y se comparan con los valores supuestos inicialmente,

Etapa	$T^{(2)}$, °F	$T^{(1)}$, °F
1	66	65
2	94	90
3	131	115
4	154	140
5	184	165

□

La velocidad de convergencia del método BP es impredecible y, tal como se muestra en el Ejemplo 15.12, puede depender drásticamente de los valores iniciales supuestos para T_j. Además, en casos de elevada relación de reflujo, la convergencia puede ser más difícil de alcanzar que en los casos con bajas relaciones de reflujo. Orbach y Crowe[12] describen un método generalizado de extrapolación para acelerar la convergencia basado en el ajuste periódico de las variables de tanteo cuando sus valores forman una progresión geométrica durante al menos cuatro iteraciones consecutivas.

Ejemplo 15.2 Determínese, por el método BP, temperatura de las etapas, flujos y composiciones de vapor y líquido interetapas, y servicio del ebullidor y del condensador para las especificaciones de la columna de destilación dadas en el Ejemplo 12. Il.

Solución. Se ha utilizado el programa de cálculo de Johansen y Seader[10] basado en el método de Wang-Henke. En este programa no se realiza ningún ajuste de las variables de tanteo al comienzo de cada iteración, y se toma como criterio de convergencia (15-32). Los valores K y las entalpías se calculan como en el Ejemplo 12.8. Las únicas suposiciones iniciales que se requieren son las temperaturas de cabeza y cola.

Caso	Temperaturas supuestas, °F		Número de iteraciones para convergencia	Tiempo de ejecución en UNIVAC 1108, segundos
	Destilado	Colas		
1	11.5	164.9	29	6.0
2	0.0	200.0	5	2.1
3	20.0	180.0	12	3.1
4	50.0	150.0	19	3.1

En la tabla anterior se muestra el efecto significativo de los valores supuestos para las temperaturas de cabeza y cola sobre el número de iteraciones requeridas para satisfacer (15-32). En el Caso 1 se han utilizado las mismas temperaturas extremas supuestas para iniciar el método de grupo en el Ejemplo 12. ll. Estas temperaturas se encontraban a unos pocos grados de diferencia de los valores exactos y las estimaciones eran mucho más próximas que las de los otros tres casos. Sin embargo, fue el Caso 1 el que requirió un mayor número de iteraciones. La Fig. 15.8 es una representación del valor τ de (15-32) como una función del número de iteraciones para cada uno de los cuatro casos. El Caso 2 convirgió rápidamente al criterio de $\tau < 0{,}13$. Los Casos 1, 3 y 4 convergieron rápidamente para las tres o cuatro primeras iteraciones, pero después se desplazaron lentamente hacia el criterio de convergencia. Esto fue particularmente cierto en el Caso 1 para el cual sería deseable la aplicación de un método de aceleración de la convergencia. En ninguno de los cuatro casos tuvieron lugar oscilaciones en los valores de las variables de tanteo, por el contrario, los valores se aproximaron a los resultados de convergencia de una forma monótona.

En la Fig. 15.9 se muestran los resultados globales de los cálculos, tomados para el Caso 2, una vez alcanzado el criterio de convergencia. Los flujos de componente en el producto no cumplían de forma satisfactoria el balance de materia con la alimentación. Por tan-

to, se determinaron valores ajustados que satisficieran las ecuaciones del balance global de materiapromediando los valores calculados, y están incluidos en la Fig. 15.9. Un valor más pequeño de τ hubiera mejorado el balance global de materia. Las Figs. 15.10, 15.11, 15.12 y 15-1 son representaciones de los valores finales obtenidos para las temperaturas de las etapas, flujos interetapas, y composiciones en fracciones molares a partir de los resultados del Cas 2. Los resultados de los otros tres casos fueron casi idénticos a los del Caso 2. En la Fig. 5.10 se incluye el perfil de temperaturas supuesto inicialmente. Salvo en el caso de las etapas de cola, no se aprecian desviaciones significativas del perfil final. En el perfil de temperaturas se observa un punto de inflexión a la altura de la etapa de alimentación. Esto ocurreromunmente.

En la Fig. 15. ll se observa que la suposición de flujo molar constante interetapas no se mantiene en la sección de rectificación. Tanto los flujos de líquido como de vapor disminuyen a medida que se desciende desde la etapa de cabeza hacia la de alimentación. Habida cuenta de que la alimentación es un vapor próximo al punto de rocío, el flujo de líquido apenasraría en la etapa de alimentación. Correspondientemente, el flujo de vapor disminuye en la etapa de alimentación una cantidad casi igual al flujo de alimentación. Debido a este problema, los flujos molares interetapas permanecen casi constantes en la sección de agotamiento. Sin embargo, el flujo de vapor supuesto en esta sección, basado en la extrapolación del flujo en la sección de rectificación a través de la zona de alimentación (véase Fig. 12.27*a*) es aproximadamente un 33% mayor que el valor obtenido a partir de los cálculos. Una estimación mucho mejor del flujo de vapor en la sección de agotamiento puede realizarse, tal como se muestra en el Ejemplo 12. ll, calculando primero el servicio del ebullidor a partir del servicio del condensador, basado en la relación de reflujo especificada, y determinando entonces el correspondiente flujo de vapor que abandona el ebullidor parcial (véase Fig. 12,276).

En este problema la separación se realiza entre C_2 y C_3. Es decir, estos dos componentes pueden ser designados como clave ligero (*LK*) y clave pesado (*HK*), respectivamente. Así pues, C_1 es más ligero que el clave ligero (*LLK*), y C_4 y C_5 son más pesados que el clave pesado (*HHK*). Cada una de estas cuatro denominaciones muestra un diferente tipo de perfil de composición, tal como se muestra en las Figs. 15.12 y 15.13. Excepto en la zona de alimentación y en los extremos de la columna, las fracciones molares para el clave ligero (Cr), tanto en fase líquida como en fase vapor, disminuyen de forma uniforme y continua de cabeza acola. El caso inverso ocurre para el clave pesado (C_3). Las fracciones molares de metano (*lLK*) permanecen casi constantes en la sección de rectificación, salvo en las proximidades de la cabeza. Por debajo de la zona de alimentación el metano desaparece rápidamente tanto de la corriente líquida como de la de vapor. El caso contrario tiene lugar para los dos componentes *HHK*. En la Fig. 15.13 se muestra como la composición de la alimentación es algodiferente de la del vapor que llega a la zona de alimentación procedente de la etapa inferior, así como de la del vapor que la abandona.

c l

En el caso de problemas donde se especifica el flujo de destilado y el **número de etapas** teóricas, es difícil especificar la localización de la etapa de alimentación que conduce al máximo grado de separación. Sin embargo, una vez que los resultados del cálculo riguroso se encuentran disponibles, se puede construir una gráfica modificada **de McCabe-Thiele basada en los componentes clave, para determinar**

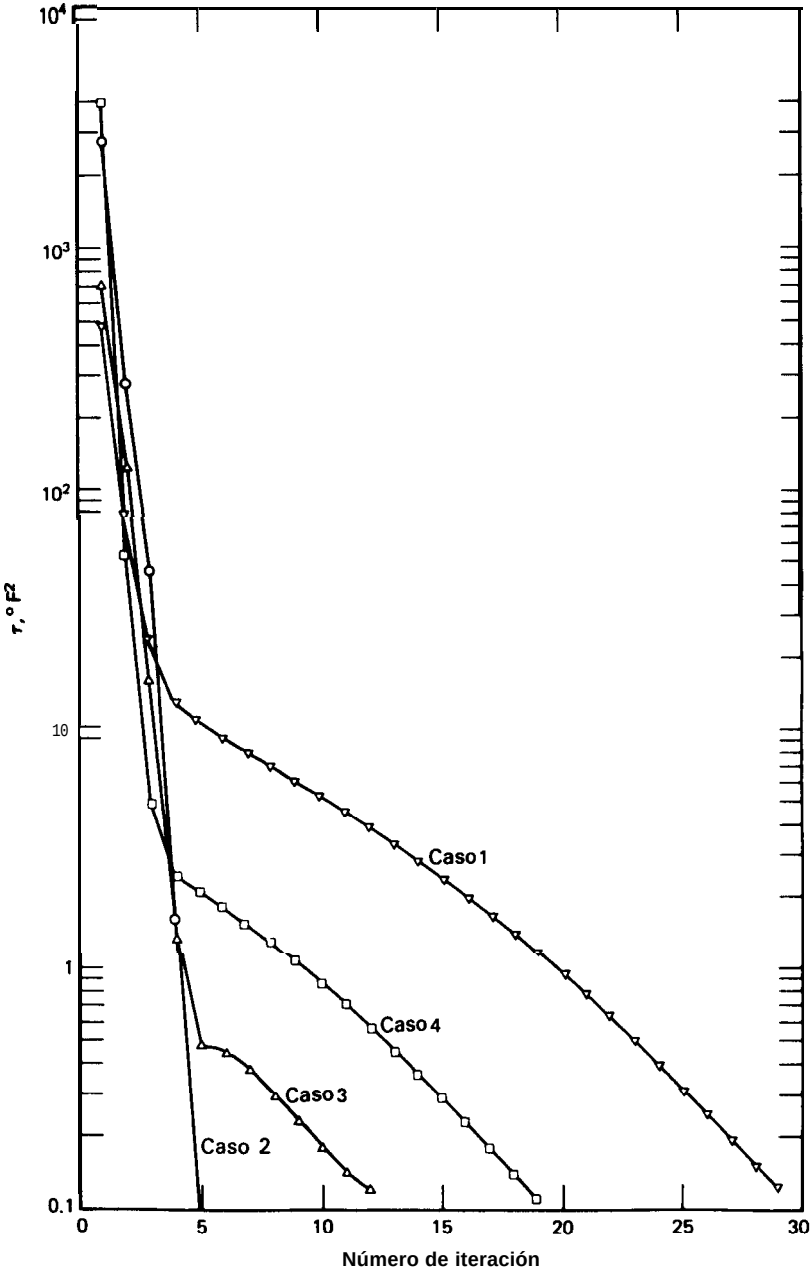


Figura 15.8 Modelos de convergencia para el Ejemplo 15.2.

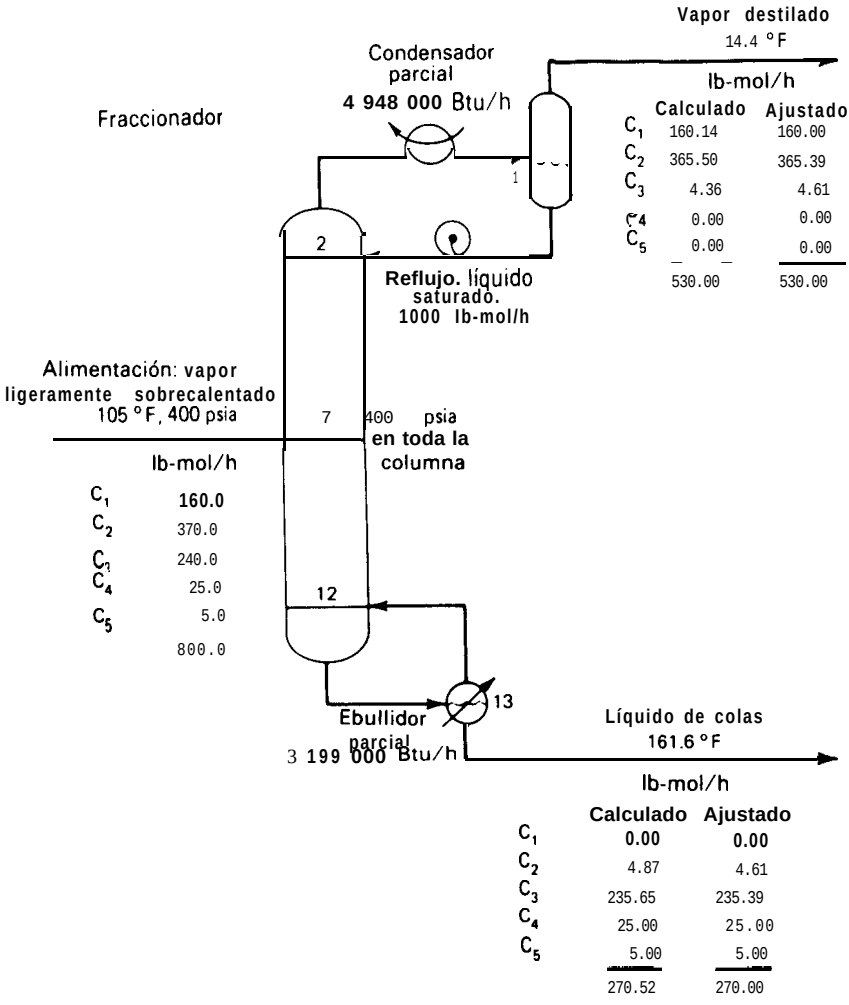


Figura 15.9 Especificaciones y resultados globales del Ejemplo 15.2.

si la etapa de alimentación está localizada en la etapa óptima o, si por el contrario, debería trasladarse. Para esta gráfica se calculan las fracciones molares del componente clave sobre la base de exento de los no clave. En la Fig. 15.14 se muestra el diagrama resultante para el Ejemplo 15.2. Se observa que la tendencia a unirse las líneas de equilibrio y operación es más notable justo por encima de la etapa 7 que por debajo de ésta. Esto sugiere la posibilidad de realizar una mejor separación entre los componentes clave trasladando la entrada de alimentación a la etapa 6. En

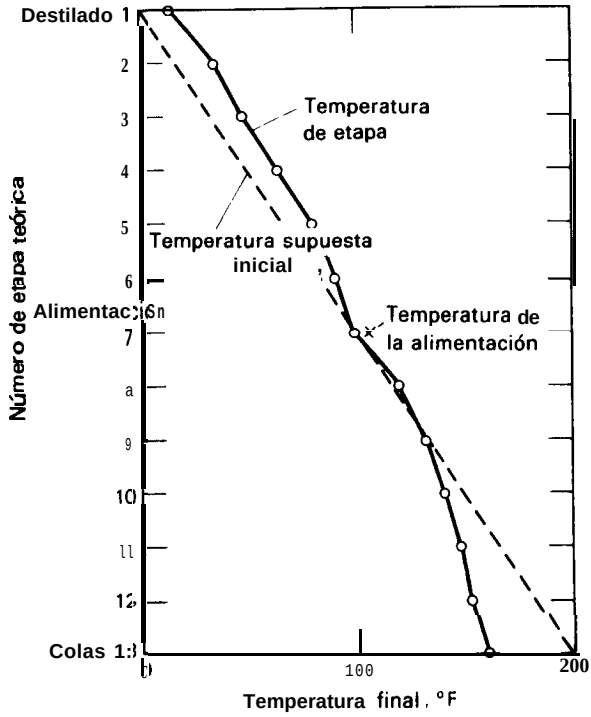


Figura 15.10 Perfil final de temperatura para el Ejemplo 15.2.

la Fig. 15.15 se muestra el efecto de la localización de la etapa de alimentación sobre el porcentaje de disminución de etano en el producto de cola. Tal como se puede apreciar en la Fig. 15.14, la etapa de alimentación óptima es la 6.

Método de la suma de flujos (SR) para absorción y desorción

Los componentes químicos presentes en la mayoría de los absorbedores y desorbedores cubren un intervalo relativamente amplio de volatilidades. De aquí que el método BP de resolución de ecuaciones MESH fallará, debido a que el cálculo para la determinación de la temperatura de las etapas mediante el cálculo del punto de burbuja (BP) (15-20) es demasiado sensible a la composición de la fase líquida, y el balance energético de la etapa (15-5) es mucho más sensible a la temperatura de las etapas que a los flujos interetapas. Para este caso, Friday y Smith señalaron que un método alternativo ideado por Sujata[14] podría aplicarse satisfactoriamente. Este método, denominado ***método de la suma de flujos (SR),*** fue desarrollado con posterioridad por Burningham y Otto" juntamente con la formulación de la matriz tridiagonal para las ecuaciones *M* modificadas.

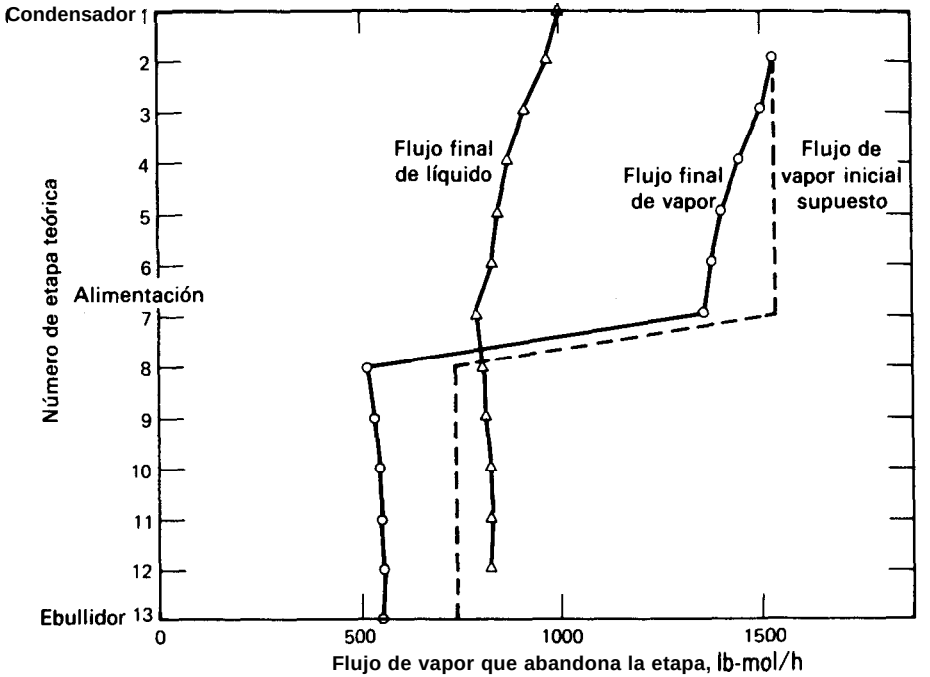


Figura 15.11 Perfiles finales de flujos interetapas para el Ejemplo 15.2.

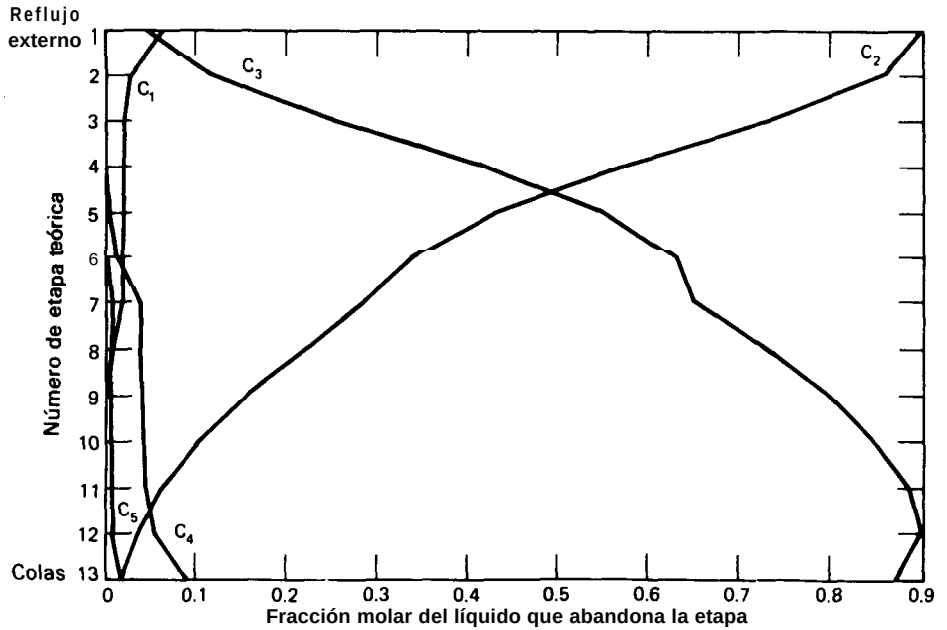


Figura 15.12 Perfiles de composición del líquido para el Ejemplo 15.2.

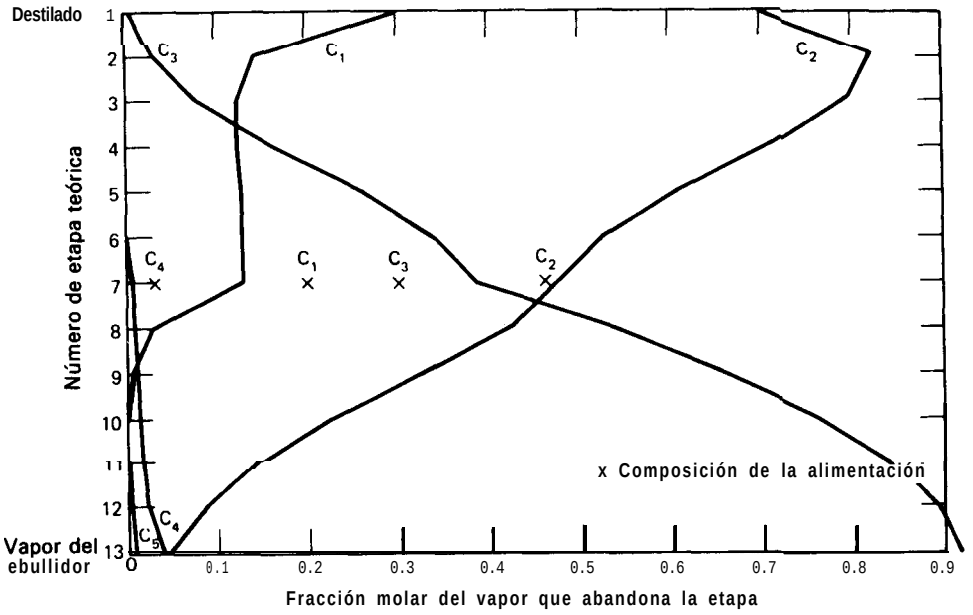


Figura 15.13 Perfiles finales de composición del vapor para el Ejemplo 15.2.

La Fig. 15.16 muestra el algoritmo para el método SR de Burningham-Otto. Se encuentra disponible un programa de cálculo en FORTRAN[16] para este método. Las especificaciones del problema constan de las condiciones y etapa de localización de todas las alimentaciones, presión en cada etapa, flujos totales de todas las corrientes laterales, flujos de transferencia de calor desde o hacia cualquier etapa, y número total de etapas.

Para iniciar los cálculos se supone un conjunto inicial de variables de tanteo T, y V_j. Para la mayoría de los problemas es suficiente con suponer un conjunto de valores V_j basados en la suposición de flujo molar constante interetapas, operando desde la cola del absorbedor utilizando los flujos de las alimentaciones y corrientes laterales en fase vapor especificadas. Generalmente puede obtenerse un conjunto adecuado de valores T_j iniciales a partir de los valores supuestos de las etapas de cabeza y cola, suponiendo una variación lineal con el número de etapa.

Los valores de $x_{i,j}$ se obtienen resolviendo (15-12) mediante un algoritmo de Thomas. Sin embargo, los valores obtenidos no se encuentran normalizados en este paso aunque se utilizan directamente para producir nuevos valores de L_j **mediante** la aplicación de (15-4) en la forma denominada como ecuación ***de suma de flujos.***

$$L_j^{(k+1)} = L_j^{(k)} \sum_{i=1}^{C} x_{i,j} \tag{15-33}$$

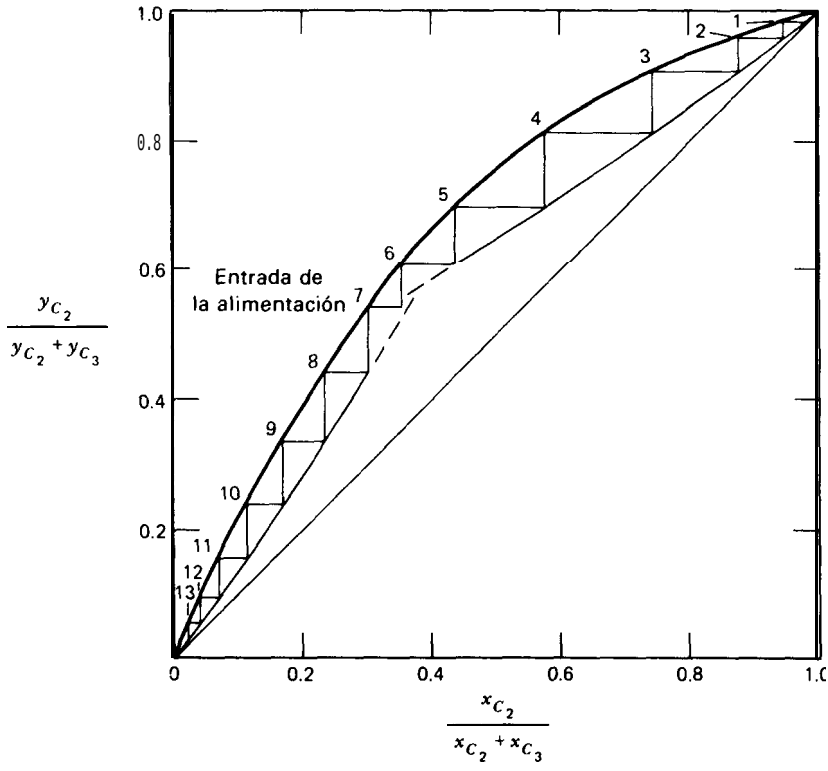


Figura 15.14 Diagrama modificado de **McCabe-Thiele** para el Ejemplo 15.2.

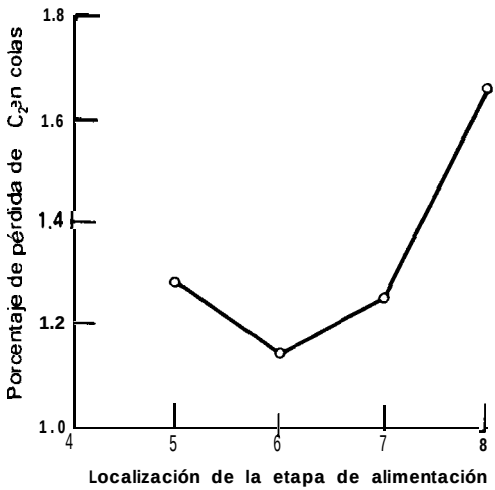


Figura 15.15 Efecto de la localización de la etapa de alimentación sobre la separación para el Ejemplo 15.2.

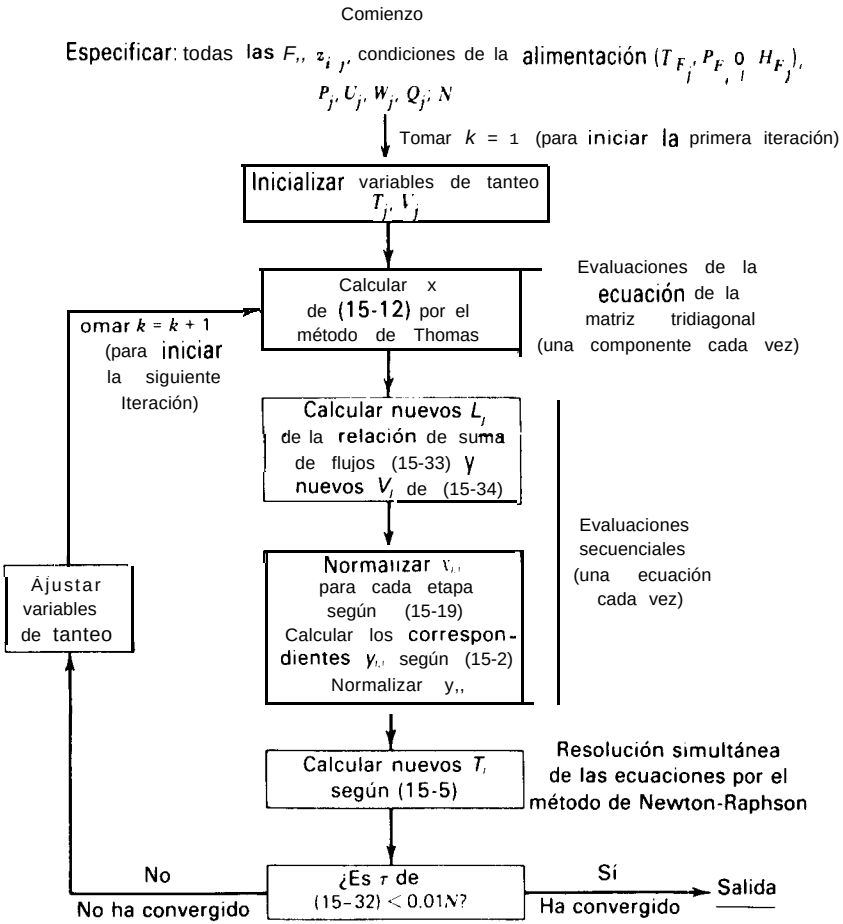


Figura **15.16** Algoritmo para el método SR de Burningham-Otto en absorción/desorción.

donde los valores de $L_j^{(k)}$ se obtienen a partir de los valores $V_j^{(k)}$ mediante (15-6). Los correspondientes valores de $V_j^{(k+1)}$ se determinan a partir de un balance global de materia, obtenido por suma de (15-l) para los C componentes, combinando el resultado con (15-3) y (15-4) y posterior suma desde la etapa j hasta la N para dar

$$V_j = L_{j-1} - L_N + \sum_{m=j}^{N} (F_m - W_m - U_m) \qquad (15\text{-}34)$$

Se calculan a continuación valores normalizados de $x_{i,j}$ a partir de (15-19). Los correspondientes valores de $y_{i,j}$ se calculan según (15-2).

Resolviendo de forma simultánea los balances de energía según (15-5) para las N etapas se obtiene un nuevo conjunto de valores T_j de temperaturas de las etapas. Las temperaturas están incluidas en las entalpías específicas correspondientes a los flujos de líquido y vapor no especificados. En general estas entalpías no son lineales con respecto a la temperatura y, por tanto, se requiere un procedimiento de resolución iterativo, tal como el método de **Newton-Raphson.**[2]

En el método de Newton-Raphson las ecuaciones no lineales simultáneas se escriben en la forma

$$f_i\{x_1, x_2, \ldots, x_n\} = 0 \qquad i = 1, 2, \ldots, n \tag{15-35}$$

Se proporcionan estimaciones iniciales, marcadas con asteriscos para las n variables, y cada función se desarrolla en términos de estas estimaciones mediante una serie de Taylor truncada en las primeras derivadas, dando

$$0 = f_i\{x_1, x_2, \ldots, x_n\} \tag{15-36}$$

$$\approx f_i\{x_1^*, x_2^*, \ldots, x_n^*\} + \left.\frac{\partial f_i}{\partial x_1}\right|^* \Delta x_1 + \left.\frac{\partial f_i}{\partial x_2}\right|^* \Delta x_2 + \cdots + \left.\frac{\partial f_i}{\partial x_n}\right|^* \Delta x_n \tag{15-37}$$

donde $\Delta x_j = x_j - x_j^*$.

Las ecuaciones (15-36) son lineales y pueden resolverse directamente para las correcciones Δx_i. Cuando todas las correcciones resultan ser cero, las estimaciones iniciales son las correctas y las ecuaciones (15-35) quedan resueltas; de no ser así, estas correcciones se suman a las estimaciones para proporcionar un nuevo conjunto de valores iniciales a aplicar en (15-36). Este procedimiento se repite hasta que todas las correcciones, y por tanto las funciones, sean iguales a cero o alcancen una cierta tolerancia. De forma abreviada (15-36) y (15-37) pueden escribirse

$$\sum_{j=1}^{n} \left[\left(\frac{\partial f_i}{\partial x_j}\right)^{(r)} \Delta x_j^{(r)}\right] = -f_i^{(r)} \qquad i = 1, 2, \ldots, n \tag{15-38}$$

$$x_j^{(r+1)} = x_j^{(r)} + \Delta x_j^{(r)} \qquad j = 1, 2, \ldots, n \tag{15-39}$$

Ejemplo 15.3 Resuélvanse las siguientes ecuaciones simultáneas no lineales

$$x_1 \ln x2 + x2 \exp(x_1) = \exp(1)$$
$$x2 \ln x_1 + 2x_1 \exp(x_2) = 2 \exp(1)$$

con error medio menor de $\pm 0{,}001$ en x_1 y x_2, por el método de Newton-Raphson.

Solución. Expresando las dos ecuaciones en la forma (15-35)

$$f_1\{x_1, x_2\} = X_I \ln x_2 + x_2 \exp(x_1) - \exp(1) = 0$$
$$f_2\{x_1, x_2\} = x2 \ln x_1 + 2x_1 \exp(x_2) - 2 \exp(1) = 0$$

Según (15-38), la forma abreviada de estas ecuaciones es

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right)^{(r)} \Delta x_1^{(r)} + \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\right)^{(r)} \Delta x_2^{(r)} = -f_1^{(r)}$$

$$\left(\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right)^{(r)} \Delta x_1^{(r)} + \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\right)^{(r)} \Delta x_2^{(r)} = -f_2^{(r)}$$

La solución de este par de ecuaciones pueden obtenerse de forma inmediata mediante el método de los determinantes, para dar

$$\Delta x_1^{(r)} = \frac{\left[f_2^{(r)} \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\right)^{(r)} - f_1^{(r)} \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\right)^{(r)}\right]}{D}$$

Y

$$\Delta x_2^{(r)} = \frac{\left[f_1^{(r)} \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right)^{(r)} - f_2^{(r)} \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right)^{(r)}\right]}{D}$$

donde

$$D = \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right)^{(r)} \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\right)^{(r)} - \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\right)^{(r)} \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right)^{(r)}$$

y las derivadas obtenidas de la ecuación son

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right)^{(r)} = \ln(x_2^{(r)}) + x_2^{(r)} \exp(x_1^{(r)}) \qquad \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right)^{(r)} = \frac{x_2^{(r)}}{x_1^{(r)}} + 2\exp(x_2^{(r)})$$

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\right)^{(r)} = \frac{x_1^{(r)}}{x_2^{(r)}} + \exp(x_1^{(r)}) \qquad \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\right)^{(r)} = \ln(x_2^{(r)}) + x_2^{(r)} \exp(x_1^{(r)})$$

Como estimaciones iniciales tómense $x_1^{(1)} = 2$ $x_2^{(1)} = 2$. Aplicando el método de Newton-Raphson se obtienen los siguientes resultados, donde en la sexta iteración se obtuvieron valores de $x_1 = 1{,}0000$ y $x_2 = 1{,}0000$, que corresponden muy aproximadamente a los valores de cero en f_1 y f_2.

r	$x_1^{(r)}$	$x_2^{(r)}$	$f_1^{(r)}$	$f_2^{(r)}$	$(df_1/dx_1)^{(r)}$	$(df_1/dx_2)^{(r)}$	$(df_2/dx_1)^{(r)}$	$(df_2/dx_2)^{(r)}$	$\Delta x_1^{(r)}$	$\Delta x_2^{(r)}$
1	2.0000	**2.0000**	13.4461	25.5060	15.4731	8.3891	15.7781	30.2494	-0.5743	-0.5436
2	1.4257	1.4564	3.8772	7.3133	6.4354	5.1395	9.6024	12.5880	-0.3544	-0.3106
3	1.0713	1.1457	0.7720	1.3802	3.4806	3.8541	7.3591	6.8067	-0.0138	-0.1878
4	1.0575	0.9579	-0.0059	0.1290	2.7149	3.9830	6.1183	5.5679	-0.0591	0.0417
5	0.9984	0.9996	-0.6057	-0.0122	2.7126	3.7127	6.4358	5.4244	0.00159	0.000368
6	**1.0000**	1.0000	5.51×10^{-6}	2.86×10^{-6}	2.7183	3.7183	6.4366	5.4366	12.1×10^{-6}	-3.0×10^{-6}
7	**1.0000**	1.0000	0.0	-2×10^{-9}	2.7183	3.7183	6.4366	5.4366	—	—

La ecuación abreviada para el método de Newton-Raphson, en su aplicación a la obtención de un nuevo conjunto de valores T_j según la ecuación (15-5), es de la forma

$$\left(\frac{\partial H_j}{\partial T_{j-1}}\right)^{(r)} \Delta T_{j-1}^{(r)} + \left(\frac{\partial H_j}{\partial T_j}\right)^{(r)} \Delta T_j^{(r)} + \left(\frac{\partial H_j}{\partial T_{j+1}}\right)^{(r)} \Delta T_{j+1}^{(r)} = -H_j^{(r)} \qquad (15\text{-}40)$$

donde

$$\Delta T_j^{(r)} = T_j^{(r+1)} - T_j^{(r)} \qquad (15\text{-}41)$$

$$\frac{\partial H_j}{\partial T_{j-1}} = L_{j-1} \frac{\partial H_{L_{j-1}}}{\partial T_{j-1}} \qquad (15\text{-}42)$$

$$\frac{\partial H_j}{\partial T_j} = -(L_j + U_j) \frac{\partial H_{L_j}}{\partial T_j} - (V_j + W_j) \frac{\partial H_{V_j}}{\partial T_j} \qquad (15\text{-}43)$$

$$\frac{\partial H_j}{\partial T_{j+1}} = V_{j+1} \frac{\partial H_{V_{j+1}}}{\partial T_{j+1}} \qquad (15\text{-}44)$$

Las derivadas parciales dependen de las correlaciones de entalpía utilizadas. Por ejemplo, si se utilizan ecuaciones polinómicas, independientes de la composición, en función de la temperatura, entonces

$$H_{V_j} = \sum_{i=1}^{C} y_{i,j}(A_i + B_i T + C_i T^2) \qquad (15\text{-}45)$$

$$H_{L_j} = \sum_{i=1}^{C} x_{i,j}(a_i + b_i T + c_i T^2) \qquad (15\text{-}46)$$

y las derivadas parciales son

$$\frac{\partial H_{V_j}}{\partial T_j} = \sum_{i=1}^{C} y_{i,j}(B_i + 2C_i T) \qquad (15\text{-}47)$$

$$\frac{\partial H_{L_j}}{\partial T_j} = \sum_{i=1}^{C} x_{i,j}(b_i + 2c_i T) \qquad (15\text{-}48)$$

Las N relaciones dadas por (15-40) constituyen una ecuación matricial tridiagonal que es lineal en $\Delta T_j^{(r)}$. La forma de la ecuación matricial es idéntica a (15-12) donde, por ejemplo, $A_2 = (\partial H_2/\partial T_1)^{(r)}$, $B_2 = (\partial H_2/\partial T_2)^{(r)}$, $C_2 = (\partial H_2/\partial T_3)^{(r)}$, $x_{i,2} \leftarrow \Delta T_2^{(r)}$, y $D_2 = -H_2^{(r)}$. La matriz de derivadas parciales se denomina ***matriz jacobiana de corrección.*** El algoritmo de Thomas puede utilizarse para resolver el conjunto de correcciones $\Delta T_j^{(r)}$. Los nuevos valores de T_j se determinan en la forma

$$T_j^{(r+1)} = T_j^{(r)} + t\Delta T_j^{(r)} \qquad (15\text{-}49)$$

donde t es un factor escalar de atenuación que resulta útil cuando las suposiciones iniciales no están razonablemente próximas a los valores reales. De forma general, como en (15-39), t se toma como uno, aunque puede determinarse un valor óptimo en cada iteración para minimizar la suma de los cuadrados de las funciones

$$\sum_{j=1}^{N} \left[H_j^{(r+1)} \right]^2$$

Cuando todas las correcciones $\Delta T_j^{(r)}$ son próximas a cero, los valores resultantes de T_j se utilizan en un criterio como (15-31) o (15-32) para determinar si la convergencia ha sido alcanzada. De no ser así, antes de iniciar una nueva iteración ***k,*** pueden ajustarse los valores de V_j y T, de la forma indicada en la Fig. 15.16 y discutida previamente para el método BP. De forma general, se observa una rápida aproximación a la convergencia para el método de suma de flujos.

Ejemplo 15.4 Calcúlense las temperaturas de las etapas y las composiciones y flujos de las corrientes de vapor y líquido interetapas por el método SR riguroso para las especificaciones de la columna de absorción dadas en el Ejemplo 12.8.

Solución. Se utilizó el programa para ordenador digital de Shinohara et al.," basado en el método de resolución de Burningham-Otto. En este programa los valores ***K y*** las entalpías se calculan como en el Ejemplo 12.8. Las suposiciones iniciales para las temperaturas de las etapas de cabeza y cola fueron 90°F (32,2°C) (temperaturas del líquido de entrada) y 105°F (40,6°C) (temperatura del gas de entrada), respectivamente. Se precisaron siete iteraciones para alcanzar el criterio de convergencia de (15-32). Los valores de τ fueron los siguientes:

Número de iteración	τ, $(°F)^2$
1	9948
2	2556
3	46.0
4	8.65
5	0.856
6	0.124
7	0.0217

En la Fig. 15.17 se muestran los resultados globales **de los cálculos finales. Se incluyen** valores ajustados de los flujos de componente de producto que satisfacen las ecuaciones del balance global de materia. Las Figs. 15.18, 15.19 y 15.20 son representaciones de los valores finales de las temperaturas de las etapas, flujos totales interetapas, y flujos de componente de vapor interetapas, respectivamente. La Fig. 15.18 muestra el considerable error cometido en la suposición inicial del perfil **de** temperaturas. Debido al substancial grado **de** absorción y elevado calor correspondiente, las temperaturas de las etapas son considerablemente mayores que las temperaturas de las dos corrientes de entrada. El calor es absorbido tanto por la corriente de vapor como por la de líquido. La etapa de temperatura máxima se encuentra prácticamente en el punto medio de la columna. La Fig. 15.19 muestra como la mayor parte

del proceso de absorción tiene lugar en las dos etapas extremas. En la Fig. 15.20 puede apreciarse como la absorción de C_1 y C_2 se produce casi exclusivamente en las etapas de cabeza y cola. La absorción de C_3 transcurre a lo largo de toda la columna, pero principalmente en las dos etapas finales. La absorción de C_4 y C_5 transcurre a lo largo de toda la columna, pero principalmente en la cola, donde el vapor entra por primera vez en contacto con el aceite absorbente.

□

Método de suma de flujos isotérmicos (ISR) en extracción líquido-líquido

El equipo de extracción líquido-líquido en etapa múltiple opera frecuentemente en forma adiabática. Cuando las corrientes de entrada se encuentran a la misma tem-

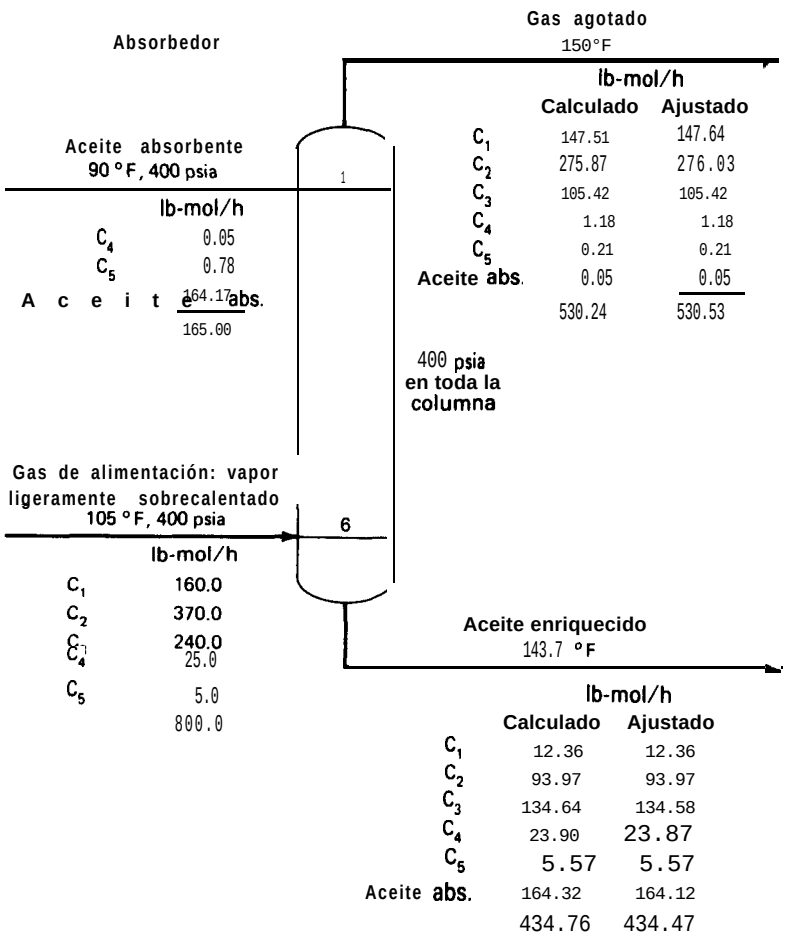


Figura 15.17 Especificaciones y resultados globales del Ejemplo 15.4.

peratura y el calor de mezcla es despreciable la operación también es isotérmica. Bajo esta condición, o cuando las temperaturas de las etapas están especificadas, puede aplicarse una versión isotérmica simplificada del método de suma de flujos (ISR), indicada por Friday y Smith' y mostrada en detalle por Tsuboka y Katayama.[17] Está basada en el mismo modelo de etapa de equilibrio presentado en la Sección 15.1. Sin embargo, con todas las temperaturas de las etapas especificadas, pueden calcularse valores de Q, a partir de los balances de energía-de las etapas, que pueden ser separadas de las otras ecuaciones y resueltas aparte, siguiendo los cálculos aquí presentados. En el método ISR se presta particular atención a la posibilidad de una fuerte influencia de la composición sobre los valores $K_{i,j}$.

La Fig, 15.21 muestra el algoritmo para el método ISR de Tsuboka-Katayama. Los símbolos de fase líquida y fase vapor corresponden al refinado y al extracto, respectivamente. Las especificaciones del problema constan de los flujos, composiciones y etapas de localizacion de todas las alimentaciones; temperaturas de las etapas (frecuentemente todas iguales); flujos totales de las corrientes laterales; y número total de etapas. No es preciso especificar las presiones de las etapas, pero se sobreentiende que son mayores que las presiones del punto de burbuja de la etapa correspondiente para prevenir una vaporización.

Una vez especificadas las temperaturas de las etapas las únicas variables de tanteo son los valores V_j. Se obtiene un conjunto inicial suponiendo una separación perfecta entre los componentes de la alimentación y despreciando la transferencia de materia de disolvente a la fase de refinado. Así se obtienen valores aproximados de los flujos de extracto y refinado existentes. Valores intermedios de V_j se obtienen por interpolación lineal entre las N etapas. Para el caso de corrientes laterales o alimentaciones intermedias se necesitan realizar algunas modificaciones del método. Tal como se muestra en la Fig. 15.21, las variables de tanteo se reinicializan en un lazo de iteración exterior.

El efecto de la composición de las fases sobre los valores K (coeficientes de distribución) es a menudo considerable en extracción líquido-líquido. Por tanto, es preferible establecer estimaciones iniciales de $x_{i,j}$ e $y_{i,j}$, a partir de las cuales se calculan los valores de $K_{i,j}$. Los valores iniciales de x,,, se obtienen por interpolación lineal en las etapas, a partir de las composiciones conocidas de entrada y las composiciones supuestas de salida. Los correspondientes valores de y;,, se calculan mediante el balance de materia (15-I). Los valores de $\gamma_{iL,j}$ y $\gamma_{iv,j}$ se determinan a partir de una correlación adecuada -por ejemplo, las ecuaciones de van Laar, NRTL, UNIQUAC o UNIFAC presentadas en el Capítulo 5. Los correspondientes valores K se obtienen de la siguiente ecuación, equivalente a (4-31).

$$K_{i,j} = \frac{\gamma_{iL,j}}{\gamma_{iV,j}} \qquad \textbf{(15-50)}$$

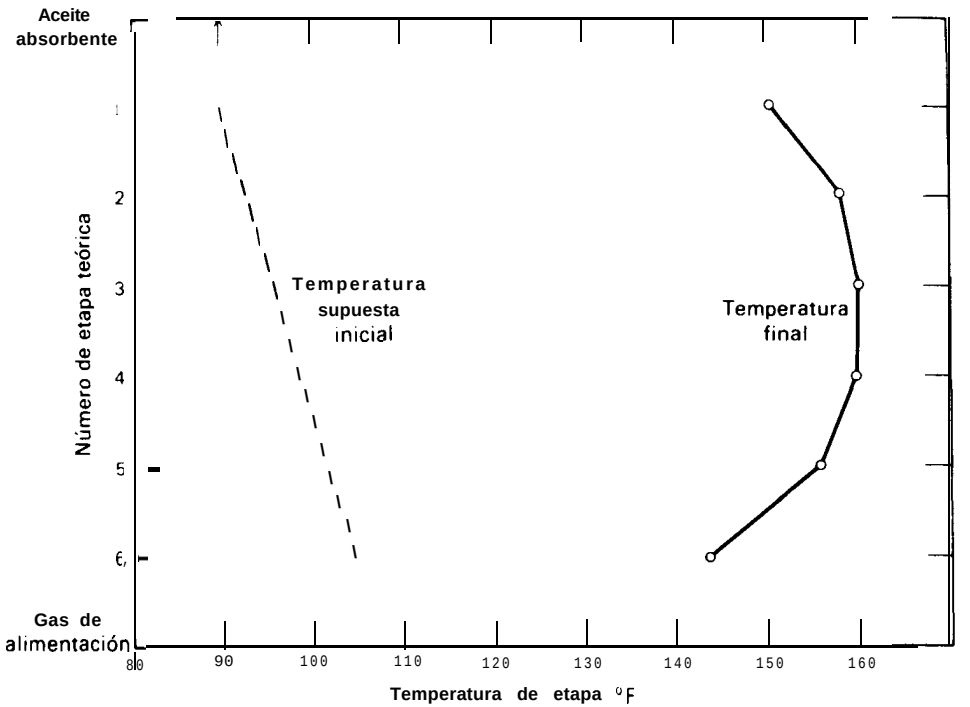


Figura 15.18 Perfil de temperatura calculado en el Ejemplo 15.4.

Resolviendo (15-12) por el algoritmo de Thomas se obtiene un nuevo conjunto de valores $x_{i,j}$. Estos valores se comparan con los supuestos calculando

$$\tau_1 = \sum_{j=1}^{N} \sum_{i=1}^{C} |x_{i,j}^{(r-1)} - x_{i,j}^{(r)}| \tag{15-51}$$

donde r es un índice del lazo interior. Si $\tau_1 > \epsilon_1$, donde, por ejemplo, el criterio de convergencia ϵ_1 puede tomarse como 0,01 NC, el lazo interior se utiliza para mejorar los valores de $K_{i,j}$ utilizando valores normalizados de $x_{i,j}$ e $y_{i,j}$ para calcular nuevos valores de $\gamma_{iL,j}$ y $\gamma_{iV,j}$.

Cuando el lazo interior alcanza la convergencia, los valores de $x_{i,j}$ se utilizan para calcular nuevos valores de $y_{i,j}$ según (15-2). Se calcula entonces un nuevo conjunto de variables de tanteo V_j a partir de la relación de suma de flujos

$$V_j^{(k+1)} = V_j^{(k)} \sum_{i=1}^{C} y_{i,j} \tag{15-52}$$

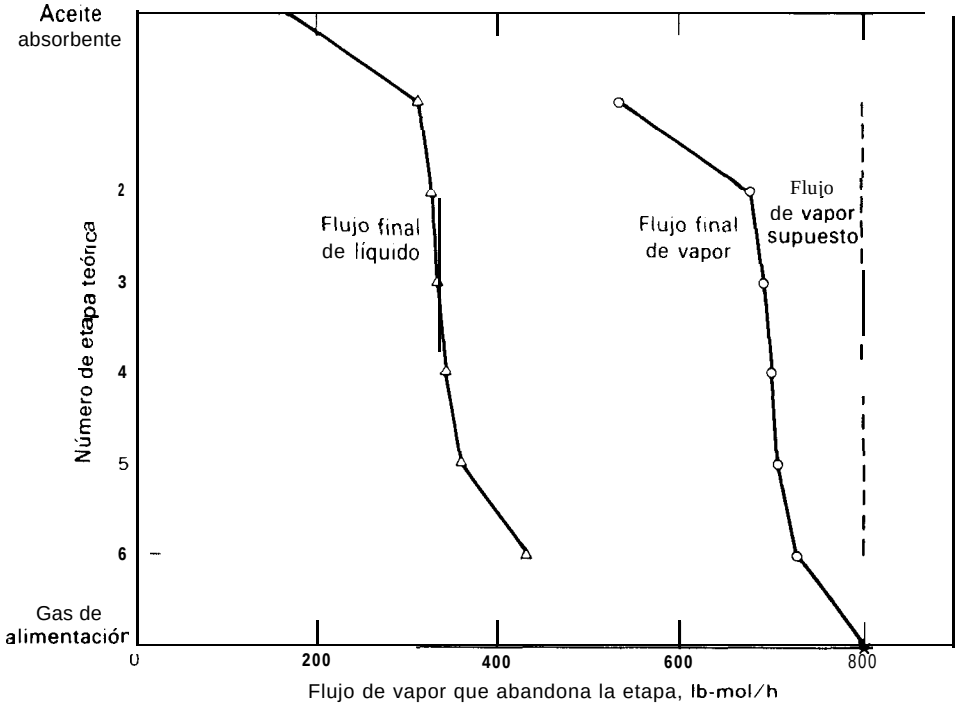


Figura **15.19** Perfiles de los flujos interetapas calculados en el Ejemplo 15.4.

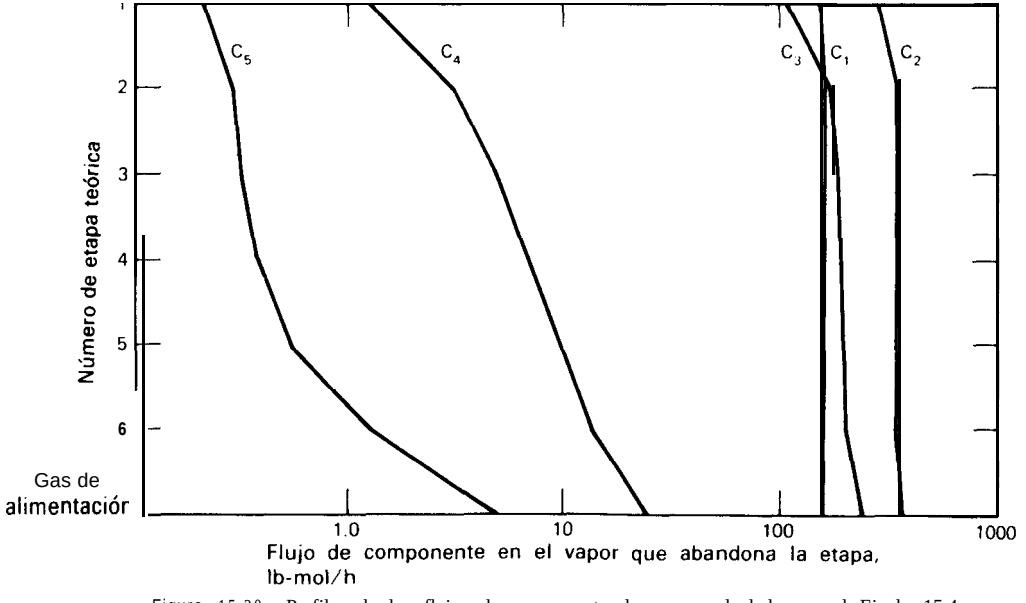


Figura 15.20 Perfiles de los flujos de componente de vapor calculados en el Ejeplo 15.4.

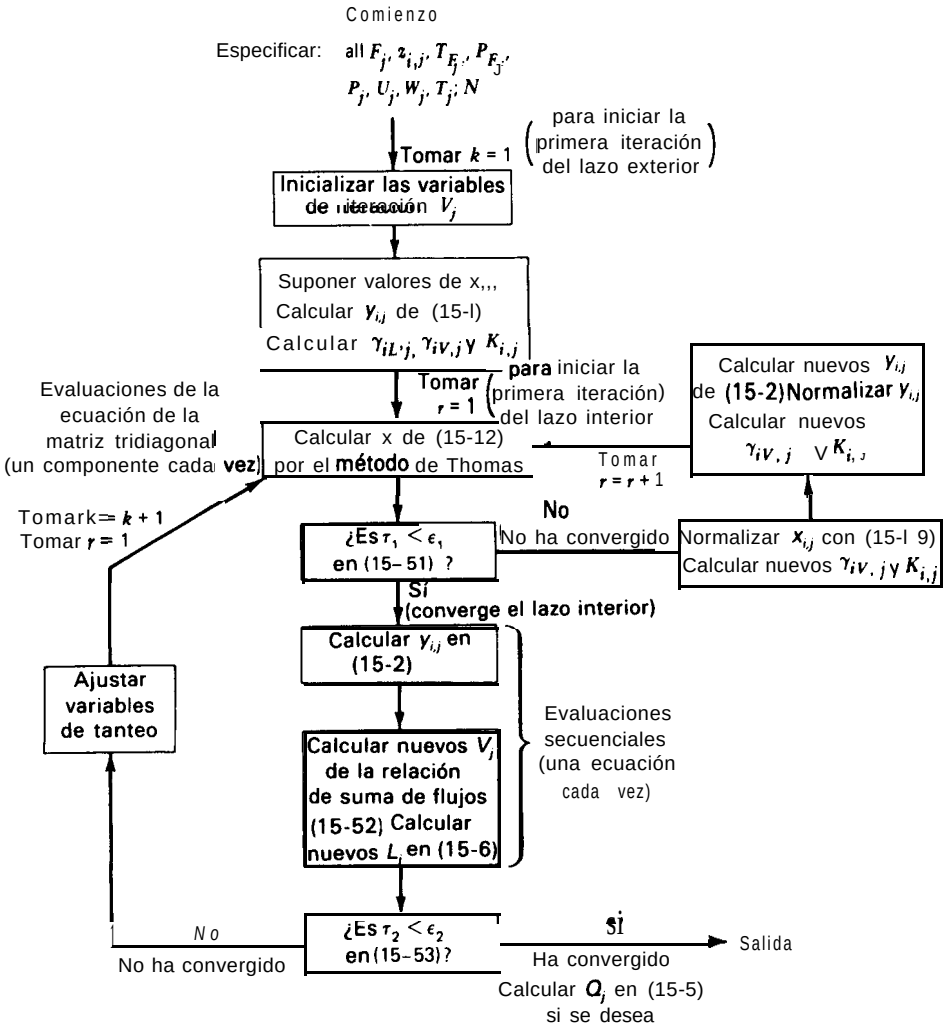


Figura 15.21 Algoritmo del método ISR de Tsuboka-Katayama para la extracción líquido-líquido.

donde k es el índice del lazo exterior. Los correspondientes valores de $L_j^{(k+1)}$ se obtienen de (15-6).

El lazo exterior alcanza la convergencia cuando

$$\tau_2 = \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{V_j^{(k)} - V_j^{(k-1)}}{V_j^{(k)}} \right)^2 \leq \epsilon_2 \qquad (15\text{-}53)$$

donde, por ejemplo, el criterio de convergencia ϵ_2 puede tomarse como $0{,}01\ N$.

Antes de comenzar una nueva iteración k, los valores de V_j pueden ajustarse tal como se discutió previamente para el método BP. La convergencia del método ISR se alcanza generalmente de forma rápida, aunque depende en la medida en que $K_{i,j}$ varía con la composición.

Ejemplo 15.5 La separación de benceno B de n-heptano H por destilación ordinaria presenta cierta dificultad. A presión atmosférica los puntos de ebullición se diferencian en $18{,}3^{\circ}C$. Sin embargo, habida cuenta de la no idealidad de la fase líquida, la volatilidad relativa disminuye a un valor inferior a $1{,}15$ para elevadas concentraciones de benceno." Un método alternativo de separación es la extracción líquido-liquido con una mezcla de dimetilformamida (DMF) y agua.[19] El disolvente, a $20^{\circ}C$, es mucho más selectivo para el benceno que para el n-hexano. Calcúlense, para dos diferentes composiciones del disolvente, las composiciones y flujos de las corrientes interetapas por el método ISR riguroso para la cascada de extracción líquido-líquido en contracorriente representada esquemáticamente en la Fig. 15.22, de cinco etapas de equilibrio.

Solución. Los datos experimentales del equilibrio entre fases para el sistema cuaternario" fueron ajustados mediante la ecuación NRTL por Cohen y Renon.[20] Las constantes de los pares binarios resultantes en ***(5-68) y (5-69)*** son

Par binario, ij	τ_{ij}	τ_{ji}	α_{ji}
DMF, *H*	2.036	1.910	0.25
Agua, *H*	7.038	4.806	0.15
B,H	1.1%	-0.355	0.30
Agua, DMF	2.506	-2.128	0.253
B, DMF	-0.240	0.676	0.425
B, Agua	3.639	5.750	0.203

En el Caso A, se tomaron las siguientes estimaciones iniciales de V_j (la fase de extracto), $x_{i,j}$ e $y_{i,j}$, basadas en una separación perfecta y una interpolación lineal en las etapas.

Etapa		$y_{i,j}$				$x_{i,j}$			
j	V_j	*H*	*B*	DMF	Agua	*H*	*B*	DMF	Agua
1	1100	0.0	0.0909	0.6818	0.2273	0.7895	0.2105	0.0	0.0
2	1080	0.0	0.074 1	0.6944	0.2315	0.8333	0.1667	0.0	0.0
3	1060	0.0	0.0566	0.7076	0.2359	0.8824	0.1176	0.0	0.0
4	1040	0.0	0.0385	0.7211	0.2404	0.9375	0.0625	0.0	0.0
5	1020	0.0	0.01%	0.7353	0.2451	1.0000	0.0	0.0	0.0

La solución final se obtiene por el método ISR utilizado los siguientes valores de flujos y composiciones

Etapa		$y_{i,j}$				$x_{i,j}$			
j	V_j	*H*	B	DMF	Agua	*H*	*B*	D M F	Agua
1	1113.1	0.0263	0.0866	0.6626	0.2245	0.7586	0.1628	0.0777	0.0009
2	1104.7	0.0238	0.0545	0.6952	0.2265	0.8326	0.1035	0.0633	0.0006
3	1065.6	0.0213	0.0309	0.7131	0.2347	0.8858	0.0606	0.0532	0.0004
4	1042.1	0.0198	0.0157	0.7246	0.2399	0.92 11	0.0315	0.047|	0.0003
5	1028.2	0.0190	0.0062	0.7316	0.2432	0.9438	0.0125	0.0434	0.0003

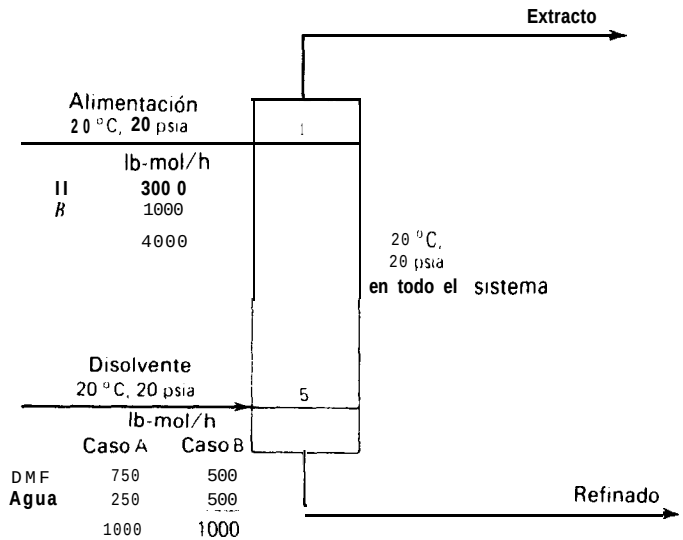


Figura 15.22 Especificaciones del Ejemplo 15.5

Productas calculados para los **dos** casos son

	Extracto, lbmol/h		Refinado, lbmol/h	
	Caso A	Caso B	Caso A	Caso B
H	29.3	5.6	270.7	294.4
B	96.4	43 .0	3.6	57.0
DMF	737.5	4xs.x	12.5	14.2
Agua	249.9	.499.7	0.	0.3
	1113.1	1034	286.9	365.9

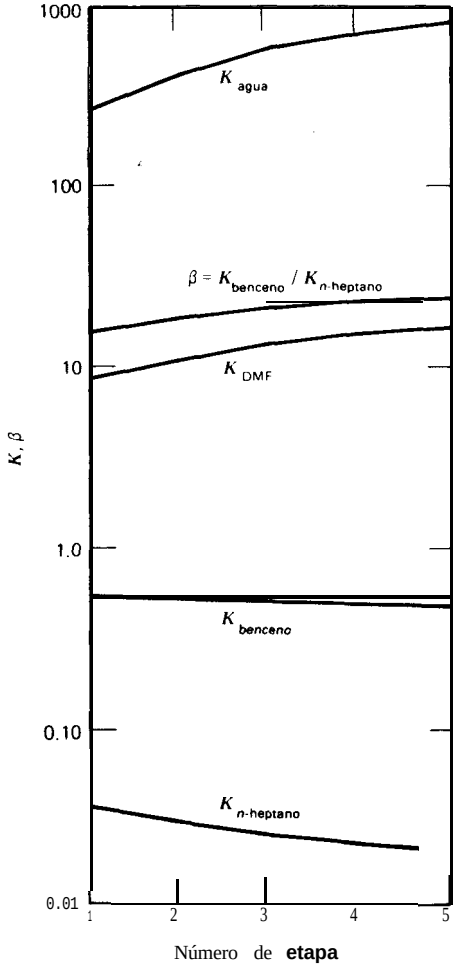


Figura 15.23 Variación del coeficiente de distribución y selectividad relativa en el Ejemplo 15.5, Caso A.

Sobre una base de porcentaje de extracción, los resultados son

	Caso A	Caso B
Porcentaje de benceno extraído de la alimentación	96.4	43.0
Porcentaje de *n*-heptano extraído de la alimentación	9.8	1.87
Porcentaje de disolvente transferido al refinado	1.26	1.45

Por lo tanto, el disolvente con un 75% de DMF extrae un porcentaje mucho mayor del benceno, aunque el disolvente con un 50% de DMF es mucho más selectivo entre el benceno y el n-heptano.

En la Fig. 15.32 se muestran, para el Caso A. las variaciones con el número de etapa de los valores K y de la selectividad relativa, donde ésta viene definida por $\beta_{B,H} = K_B/K_H$. El coeficiente de distribución para el n-heptano varía con un factor de casi 1,75 desde la etapa 5 hasta la etapa 1, mientras que el coeficiente para el benceno permanece casi constante. La selectividad relativa varía con un factor de casi dos.

c l

15.4 Métodos de corrección simultánea (SC)

Los métodos BP y SR para operaciones de contacto vapor-líquido no alcanzan la convergencia, o lo hacen con dificultad, en el caso de separaciones en las que intervienen mezclas líquidas con una fuerte no idealidad (por ejemplo, en destilación extractiva) o en aquellos casos donde el separador presenta un comportamiento de absorbedor o desorbedor en una de las secciones, y de fraccionador en otra sección (por ejemplo, un absorbedor con ebullición). Además, de forma general, los métodos BP y SR están restringidos a unas especificaciones muy limitadas, establecidas anteriormente. Métodos más generales, capaces de resolver todos los problemas de separación multicomponente en etapa múltiple, están basados en la resolución de todas las ecuaciones MESH, o una combinación de las mismas, por técnicas de corrección simultánea (SC).

Método de Newton-Raphson

Para el desarrollo de una técnica SC que utilice el método de Newton-Raphson deben seleccionarse y ordenarse las variables desconocidas y las correspondientes funciones (ecuaciones MESH) que las contienen. Goldstein y Stanfield[21] señalaron como el agrupar las funciones por tipos es más eficiente para la resolución de problemas en los que intervenga un gran número de componentes y pocas etapas. Alternativamente, cuando hay un gran número de etapas pero pocos componentes, resulta más eficaz el agrupar las funciones de acuerdo con la localización de las etapas. Esta última forma de agrupar las funciones ha sido descrita por Naphtali,[22] y ha sido complementada por Naphtali y Sandholm.[23]

El método SC de Naphtali y Sandholm se desarrolla con detalle, dado que utiliza muchas de las técnicas matemáticas de métodos de tanteo presentados en la Sección 15.3. Fredenslund, Gmehling y Rasmussen[24] dan un programa de cálculo para este método.

Se utiliza de nuevo el modelo de etapa de equilibrio de las Figs. 15.1 y 15.3. Sin embargo, en vez de resolver simultáneamente las $N(2C + 3)$ ecuaciones MESH, se combinan (15-3) y (15-4) con las otras ecuaciones MESH para eliminar 2N variables, reduciendo el problema a la resolución simultánea de $N(2C + 1)$ ecuacio-

nes. Esto se realiza multiplicando en primer lugar (15-3) y (15-4) por V_j y L_j, respectivamente, para dar

$$V_j = \sum_{i=1}^{C} v_{i,j} \tag{15-54}$$

$$L_j = \sum_{i=1}^{C} l_{ij} \tag{15-55}$$

donde se han utilizado las definiciones de fracción molar

$$y_{i,j} = \frac{v_{i,j}}{V_j} \tag{15-56}$$

$$x_{i,j} = \frac{l_{i,j}}{L_j} \tag{15-57}$$

Las ecuaciones (15-54), (15-55), (15-56) y (15-57) se substituyen en (15-1), (15-2) y (15-5) para eliminar V_j, L_j, $y_{i,j}$ y $x_{i,j}$, e introducir los flujos de componente $v_{i,j}$ y $l_{i,j}$. Se obtienen así las siguientes $N(2C + 1)$ ecuaciones, donde $s_j = V_j/L_j$ y $S_j = W_j/V_j$ son flujos adimensionales de corrientes laterales.

Balance de materia

$$M_{i,j} = l_{i,j}(1 - s_j) - v_{i,j}(1 - S_j) - l_{i,j-1} - v_{i,j+1} - f_{i,j} = 0 \tag{15-58}$$

Equilibrio entre fases

$$E_{i,j} = K_{i,j} l_{i,j} \frac{\sum_{\kappa=1}^{C} v_{\kappa,j}}{\sum_{\kappa=1}^{C} l_{\kappa,j}} - v_{i,j} = 0 \tag{15-59}$$

Balance de energía

$$H_j = H_{L_j}(1 + s_j) \sum_{i=1}^{C} l_{i,j} - H_{V_j}(1 + S_j) \sum_{i=1}^{C} v_{i,j} - H_{L_{j-1}} \sum_{i=1}^{C} l_{i,j-1} - H_{V_{j+1}} \sum_{i=1}^{C} v_{i,j+1} - H_{F_j} \sum_{i=1}^{C} f_{i,j} - Q_j = 0 \tag{15-60}$$

donde $f_{i,j} = F_j z_{i,j}$

Si Ny todas las $f_{i,j}$, T_{Fj}, P_{Fj}, P_j, s_j, S_j y Q_j están especificadas, las ecuaciones M, E y H son no lineales en las $N(2C + 1)$ variables (de salida) desconocidas $v_{i,j}$, $l_{i,j}$ y T_j, desde $i = 1$ hasta C y desde $j = 1$ hasta N. Aunque pueden utilizarse otros conjuntos de variables especificadas y desconocidas se considerarán primero estos conjuntos.

Las ecuaciones (15-58), (15-59) y (15-60) se resuelven de forma simultánea por el método iterativo de Newton-Raphson, donde se generan sucesivos conjuntos de variables de salida hasta que las funciones *M*, **E** y **H** alcancen una cierta tolerancia en un entorno de cero. En las iteraciones, a los valores de las funciones distintos de cero se les denomina ***discrepancias o errores***. Se agrupan las funciones y variables de salida por etapas de cabeza a cola. Como se verá posteriormente, esto se hace así para obtener una estructura de bloque tridiagonal en la matriz jacobiana de las derivadas parciales con el fin de poder aplicar el algoritmo de Thomas. Sea

$$\mathbf{X} = [\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \ldots, \mathbf{X}_j, \ldots, \mathbf{X}_N]^T \tag{15-61}$$

Y

$$\mathrm{F} = [\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2, \ldots, \mathrm{F}_j, \ldots, \mathbf{F}_N]^T \tag{15-62}$$

donde X, es el vector de variables de salida para la etapa *j*, dispuesto en el siguiente orden

$$x_j = [v_j, v_{2,j}, \ldots, v_{i,j}, \ldots v_{C,j}, T_j, l_{1,j}, l_{2,j}, \ldots l_{i,j}, \ldots l_{C,j}]^T \tag{15-63}$$

y F, es el vector de funciones para la etapa *j*, dispuesto en el orden

$$\mathrm{F}_j = [H_j, M_{1,j}, M_{2,j}, \ldots, M_{i,j}, \ldots, M_{C,j}, E_{1,j}, E_{2,j}, \ldots, E_{i,j}, \ldots, E_{C,j}]^T \tag{15-64}$$

La iteración de Newton-Raphson se desarrolla resolviendo (15-38) para las correcciones AX de las variables de salida, que en forma matricial resulta

$$\Delta\mathbf{X}^{(k)} = -\left[\left(\frac{\overline{\partial \mathbf{F}}}{\partial \mathbf{X}}\right)^{-1}\right]^{(k)} \mathbf{F}^{(k)} \tag{15-65}$$

Estas correcciones se utilizan para calcular la siguiente aproximación del conjunto de variables de salida mediante

$$\mathbf{X}^{(k+1)} = \mathbf{X}^{(k)} + t\,\Delta\mathbf{X}^{(k)} \tag{15-66}$$

La cantidad $(\overline{\partial \mathbf{F}}/\partial \mathbf{X})$ es el siguiente jacobiano o matriz $(N \times N)$ de bloques de derivadas parciales de todas las funciones con respecto a todas las variables de salida.

$$\left(\frac{\overline{\mathbf{dF}}}{\mathbf{dX}}\right) = \begin{vmatrix} \overline{\mathbf{B}_1} & \overline{\mathbf{C}_1} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \overline{\mathbf{A}_2} & \overline{\mathbf{B}_2} & \overline{\mathbf{C}_2} & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & \overline{\mathbf{A}_3} & \overline{\mathbf{B}_3} & \overline{\mathbf{C}_3} & \ddots & 0 \\ \cdots & & & & & \cdots \\ 0 & \cdots & & & & 0 \\ 0 & \cdots & & 0 & \overline{\mathbf{A}_{N-1}} & \overline{\mathbf{B}_{N-1}} \\ 0 & \cdots & & 0 & \overline{\mathbf{A}_N} & \overline{\mathbf{B}_N} \end{vmatrix} \tag{15-67}$$

Este jacobiano presenta una forma tridiagonal de la misma forma que (15-12) dado que las funciones para la etapa j sólo dependen de las variables de salida de las etapas $j-1$, j y $j+1$. Cada bloque $\bar{A}$, $\bar{B}$ o C en (15-67) representa una submatriz (2C + 1) por (2C + 1) de derivadas parciales, donde la disposición de las funciones y variables de salida están dadas por (15-63) y (15-64), respectivamente. Los bloques $\bar{A}$,, $\bar{B}$, y C, corresponden a submatrices de derivadas parciales de las funciones de la etapa j con respecto a las variables de salida de las etapas $j-1$, j y $j+1$, respectivamente. De esta forma, utilizando (15-58), (15-59) y (15-60), y señalando solamente las derivadas parciales no nulas por un signo +, o por filas o diagonales de cadenas +···+, o por los siguientes bloques cuadrados o rectangulares encerrados por cadenas conectadas.

+ · · · · +

+ · · · · +

se encuentra que los bloques tienen la siguiente forma, donde el signo + se reemplaza por un valor numérico (-1 ó 1) en el caso de que la derivada parcial tenga sólo ese valor.

$$\bar{\mathbf{A}}_j = \left(\frac{\partial \bar{\mathbf{F}}_j}{\partial \mathbf{X}_{j-1}}\right) =$$

Funciones \ $\mathbf{X}_{j-1}$ / $\mathbf{F}_j$	$v_{1,j-1}$ · · · $v_{C,j-1}$	$T_{,}$-,	$l_{1,j}$ . . . $l_{C,j-1}$
	Variables de salida		
H_j		+	+ · · · · · +
$M_{1,j}$			- 1
·			
$M_{C,j}$			- 1
$E_{1,j}$			
·			
$E_{C,j}$			

(15-68)

Por tanto, (15-65) consiste en un conjunto de $N(2C+1)$ ecuaciones lineales simultáneas en las $N(2C+1)$ correcciones AX. Por ejemplo, la ecuación 2C + 2 de este conjunto se obtiene desarrollando la función H_2 (15-60) en una serie de Taylor, se-

$$\bar{\mathbf{B}}_j = \left(\frac{\partial \bar{\mathbf{F}}}{\partial \bar{\mathbf{X}}_j}\right) =$$

$\mathbf{F}_j$ \ $\mathbf{X}_j$	$v_{1,j} \cdots v_{C,j}$	T_j	$l_{1,j} \cdots l_{C,j}$
H_j	+ ⋯ +		
$M_{1,j}$	+	+	
⋮	⋱	⋱	
$M_{C,j}$		+	+
$E_{1,j}$	+ ⋯ +		+
⋮	⋮		⋮
$E_{C,j}$	+ ⋯ +		+

(Variables de salida; Funciones) (15-69)

$$\bar{\mathbf{C}}_j = \left(\frac{\partial \bar{\mathbf{F}}_j}{\partial \bar{\mathbf{X}}_{j+1}}\right) =$$

$\mathbf{F}_j$ \ $\mathbf{X}_{j+1}$	$v_{1,j+1} \cdots v_{C,j+1}$	T_{j+1}	$l_{1,j+1} \cdots l_{C,j+1}$
H_j	+ ⋯ +	+	
$M_{1,j}$	-1		
⋮			
$M_{C,j}$		-1	
$E_{1,j}$			
⋮			
$E_{C,j}$			

(Variables de salida; Funciones) (15-70)

gún (15-36), respecto a las $N(2C + 1)$ variables de salida. De esta forma se obtiene el siguiente resultado, donde la serie se ha truncado en las derivadas de primer orden

$$0(\Delta v_{1,1} + \cdots + \Delta v_{C,1}) - \frac{\partial H_{L_1}}{\partial T_1} \sum_{i=1}^{C} l_{i,1}(\Delta T_1)$$
$$- \left(\frac{\partial H_{L_1}}{\partial l_{1,1}} \sum_{i=1}^{C} l_{i,1} + H_{L_1}\right) \Delta l_{1,1}$$
$$- \cdots - \left(\frac{\partial H_{L_1}}{\partial l_{C,1}} \sum_{i=1}^{C} l_{i,1} + H_{L_1}\right) \Delta l_{C,1} + \left[\left(\frac{\partial H_{V_2}}{\partial v_{1,2}}\right)(1 + S_2) \sum_{i=1}^{C} v_{i,2}\right.$$
$$\left. + H_{V_2}(1 + S_2)_1 \Delta v_{1,2} + \cdots + \left[\left(\frac{\partial H_{V_2}}{\partial v_{C,2}}\right)(1 + S_2) \sum_{i=1}^{C} v_{i,2} + H_{V_2}(1 + S_2)\right] \Delta v_{C,2}\right.$$

$$+\left[\left(\frac{\partial H_{L_2}}{\partial T_2}\right)(1+s_2)\sum_{i=1}^{C} l_{i,2}+\left(\frac{\partial H_{V_2}}{\partial T_2}\right)(1+S_2)\sum_{i=1}^{C} v_{i,2}\right]\Delta T_2$$

$$+\left[\left(\frac{\partial H_{L_2}}{\partial l_{1,2}}\right)(1+s_2)\sum_{i=1}^{C} l_{i,2}+H_{L_2}(1+s_2)\right]\Delta l_{1,2}+\cdots$$

$$+\left[\left(\frac{\partial H_{L_2}}{\partial l_{C,2}}\right)(1+s_2)\sum_{i=1}^{C} l_{i,2}+H_{L_2}(1+s_2)\right]\Delta l_{C,2}$$

$$-\left(\frac{\partial H_{V_3}}{\partial v_{1,3}}\sum_{i=1}^{C} v_{i,3}+H_{V_3}\right)\Delta v_{1,3}-\cdots-\left(\frac{\partial H_{V_3}}{\partial v_{C,3}}\sum_{i=1}^{C} v_{i,3}+H_{V_3}\right)\Delta v_{C,3}$$

$$-\frac{\partial H_{V_3}}{\partial T_3}\sum_{i=1}^{C} v_{i,3}\Delta T_3+0(\Delta l_{1,3}+\cdots+\Delta l_{C,N})=-H_2 \qquad \textbf{(15-71)}$$

Ecuaciones tales como (15-71), aunque excesivamente largas, se manejan con facilidad en los programas de cálculo.

Como un ejemplo adicional, la entrada en la matriz jacobiana para la fila (2C + 2) y la columna (C + 3) se obtiene de (15-71) como

$$\frac{\partial H_2}{\partial l_{2,1}}=\frac{\partial H_{L_1}}{\partial l_{2,1}}\sum_{i=1}^{C} l_{i,1}+H_{L_1} \qquad \textbf{(15-72)}$$

Todas las derivadas parciales han sido establecidas por Naphtali y Sandholm.[23]

Las derivadas parciales de las entalpías y de los valores *K* dependen de la correlación utilizada en particular para estas propiedades, simplificadas en algunas ocasiones incluyendo solamente los términos dominantes. Por ejemplo, supóngase que se ha utilizado la correlación de Chao-Seader para los valores *K*. De forma general,

$$K_{i,j}=K_{i,j}\left\{P_j,\ T_j,\ \frac{l_{i,j}}{\sum_{\kappa=1}^{C} l_{\kappa,j}},\ \frac{v_{i,j}}{\sum_{\kappa=1}^{C} v_{\kappa,j}}\right\}$$

Las derivadas parciales $\partial K_{i,j}/\partial T_j$; $\partial K_{i,j}/\partial I_{i,j}$ y $\partial K_{i,j}/\partial v_{i,j}$, en función de las variables de salida, existen todas y pueden expresarse analíticamente o calcularse en forma numérica si se desea. Sin embargo, para algunos problemas, los términos que incluyen la primera y segunda derivada de este grupo pueden ser los términos dominantes, de tal forma que el tercer grupo puede tomarse como cero.

Ejemplo 15.6 Obténgase una expresión para $(\partial H_v/\partial T)$ a partir de la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

Solución. De (4-64)

$$H_V=\sum_{i=1}^{C}(y_i H^{\circ}_{iV})+RT\left[Z_V-1-\frac{3A^2}{2B}\left(1+\frac{BP}{Z_V}\right)\right]$$

donde H^0_{iv}, z_v, A y B dependen todas de T, en la forma definida en (4-60), (4-41), (4-42), (4-43), *(4-44)* y *(4-45).* Así

$$\frac{\partial H_V}{\partial T} = \sum_{i=1}^{C}\left[y_i\left(\frac{\partial H^\circ_{iV}}{\partial T}\right)\right] + R\left[Z_V - 1 - \frac{3A^2}{2B}\left(1+\frac{BP}{Z_V}\right)\right]$$
$$+ RT\left\{\left(\frac{\partial Z_V}{\partial T}\right) - \frac{3}{2}\left(\frac{\partial (A^2/B)}{\partial T}\right)\left(1+\frac{BP}{Z_V}\right)\right.$$
$$\left. - \frac{3A^2}{2B}\left[\frac{P}{Z_V}\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right) - \frac{BP}{Z_V^2}\left(\frac{\partial Z_V}{\partial T}\right)\right]\right\}$$

De (4-60) y (4-59)

$$\left(\frac{\partial H^\circ_{iV}}{\partial T}\right) = \sum_{k=1}^{5}(a_k)_i T^{k-1} = (C^\circ_{P_V})_i$$

De (4-43) y (4-45)

$$B = \sum_{i=1}^{C} y_i\left(\frac{0.0867 T_{c_i}}{TP_{c_i}}\right)$$

Por tanto,

$$\frac{\partial B}{\partial T} = -\frac{B}{T}$$

De (4-42) a (4-45)

$$\frac{A^2}{B} = \frac{\left[\sum_{i=1}^{C}(y_i .\ 0.4278''' T_{c_i}^{1.25}/T^{1.25}P_{c_i})\right]^2}{\sum_{i=1}^{C}(y_i .\ 0.0867\, T_{c_i}/TP_{c_i})}$$

Por tanto,

$$\frac{\partial (A^2/B)}{\partial T} = -\frac{A^2}{BT}$$

De (4-41)

$$Z_V^3 - Z_V^2 + Z_V BP\left(\frac{A^2}{B} - BP - 1\right) - \frac{A^2}{B}(BP)^2 = 0$$

Por derivación implícita

$$3Z_V^2\frac{\partial Z_V}{\partial T} - 2Z_V\frac{\partial Z_V}{\partial T} + BP\left(\frac{A^2}{B} - BP - 1\right)\frac{\partial Z_V}{\partial T}$$
$$+ Z_V P\left(\frac{A^2}{B} - BP - 1\right)\frac{\partial B}{\partial T} + Z_V BP\left[\frac{\partial (A^2/B)}{\partial T} - P\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)\right.$$
$$\left. - (BP)^2\frac{\partial (A^2/B)}{\partial T} - A^2 P\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right) = 0\right.$$

que combinado con las expresiones anteriores para $(\partial B/\partial T)$ y $\partial(S^2/B)/\partial T$ resulta

$$\frac{\partial Z_V}{\partial T} = \frac{(Z_V PB/T)[2(A^2/B) - 2BP - 1] - (A^2 BP/T)(P - 1)}{3Z_V^2 - 2Z_V + BP[(A^2/B) - BP \quad 1]}$$

□

Dado que el algoritmo de Thomas puede aplicarse a la estructura de bloque tridiagonal (15-67) de (15-70), las submatrices de derivadas parciales se calculan a medida que se necesiten. La solución de (15-65) sigue el esquema de la Sección 15.3, dado por (15-13) a (15-18) y representado en la Fig. 15.4, donde las matrices y vectores A_j, $\bar{B}_j$, $\bar{C}_j$, $-\bar{F}$, y ΔX_j corresponden a las variables A_j, B_j, C_j, D_j y x_j, respectivamente. Sin embargo, las operaciones sencillas de multiplicación y división de la Sección 15.3 se transforman en producto e inversión de matrices, respectivamente. Los pasos a seguir son los siguientes

Comenzando en la etapa 1, $\bar{C}_1 \leftarrow (\bar{B}_1)^{-1}\bar{C}_1$, $F_1 \leftarrow (\bar{B}_1)^{-1}F_1$, y $\bar{B}_1 \leftarrow I$ (la submatriz identidad). Sólo se almacenan $\bar{C}_1$ y F_1. Para las etapas j de 2-a N - 1, $C_j \leftarrow (B_j - A_j\bar{C}_{j-1})^{-1}\bar{C}_j$, $F_j \leftarrow (B_j - A_j\bar{C}_{j-1})^{-1}(F_j - A_jF_{j-1})$. Entonces $\bar{A}_j \leftarrow 0$ y $B_j \leftarrow 1$. Almacénense C_j y F_j para cada etapa. Para la última etapa, $(F_N \leftarrow (B_N - A_NC_{N-1})\ (F_N - A_NF_{N-1})$, $\bar{A}_N \leftarrow 0$, $\bar{B}_N \leftarrow I$, y por lo tanto, $\Delta X_N = -F_N$. Esto completa los pasos de la eliminación progresiva. Los restantnes valores de AX se obtienen median- una substitución sucesiva siguiendo el camino inverso según $\Delta X_j = -F_j \leftarrow -(F_j - C_jF_{j+1})$. Este método se ilustra en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 15.7 Resuélvase la siguiente ecuación matricial. con estructura de bloque tridiagonal, utilizando el algoritmo de Thomas.

$$\left[\begin{array}{ccc:ccc:ccc}
1 & 2 & 1 & 2 & 2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
2 & 1 & 1 & 2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & 2 & 2 & 1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\hdashline
0 & 1 & 3 & 1 & 2 & 1 & 1 & 2 & 1 \\
0 & 0 & 1 & 2 & 2 & 0 & 1 & 2 & 0 \\
0 & 0 & 2 & 2 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\
\hdashline
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 2 & 1 & 1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 1 & 1 & 1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 1 & 2
\end{array}\right]
\left[\begin{array}{c} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \Delta x_3 \\ \hdashline \Delta x_4 \\ \Delta x_5 \\ \Delta x_6 \\ \hdashline \Delta x_7 \\ \Delta x_8 \\ \Delta x_9 \end{array}\right]
=
\left[\begin{array}{c} 9 \\ 7 \\ 8 \\ \hdashline 12 \\ 8 \\ 8 \\ \hdashline 7 \\ 5 \\ 6 \end{array}\right]$$

Solución. La ecuación matricial es de la forma

$$\begin{bmatrix} \bar{B}_1 & \bar{C}_1 & 0 \\ A_2 & \bar{B}_2 & \bar{C}_2 \\ 0 & A_3 & \bar{B}_3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta X_1 \\ \Delta X_2 \\ \Delta X_3 \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{bmatrix}$$

Siguiendo el procedimiento anterior, comenzando por la primera lila de bloques,

$$\bar{\mathbf{B}}_1 = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 2 \end{bmatrix}, \quad \bar{\mathbf{C}}_1 = \begin{bmatrix} 2 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{F}_1 = \begin{bmatrix} -9 \\ -7 \\ -8 \end{bmatrix}$$

Inviertiendo la matriz

$$(\bar{\mathbf{B}}_1)^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & & \\ 1 & -1/3 & -1/3 \\ -1 & 2/3 & -1/3 \end{bmatrix}$$

Realizando el producto de matrices

$$(\bar{\mathbf{B}}_1)^{-1}(\bar{\mathbf{C}}_1) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ -1 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \text{que reemplaza a } \bar{\mathbf{C}}_1$$

y

$$(\bar{\mathbf{B}}_1)^{-1}(\mathbf{F}_1) = \begin{bmatrix} -2 \\ -4 \\ 1 \end{bmatrix}, \text{que reemplaza a } \mathbf{F}_1$$

También

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} & 0 & 0 \\ & 1 & \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ reemplaza a } \bar{\mathbf{B}}_1$$

Para la segunda fila de bloques

$$\bar{\mathbf{A}}_2 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 3 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 2 \end{bmatrix}, \bar{\mathbf{B}}_2 = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 2 & 0 \\ 2 & 1 & 1 \end{bmatrix}, \bar{\mathbf{C}}_2 = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 1 & 2 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \mathbf{F}_2 = \begin{bmatrix} -12 \\ -8 \\ -8 \end{bmatrix}$$

Por multiplicación y substracción de matrices

$$(\bar{\mathbf{B}}_2 - \bar{\mathbf{A}}_2\bar{\mathbf{C}}_1) = \begin{bmatrix} 3 & 1 & 3 \\ & & \\ 4 & 2 & 3 \end{bmatrix}$$

que una vez realizada la inversión se transforma en

$$(\bar{\mathbf{B}}_2 - \bar{\mathbf{A}}_2\bar{\mathbf{C}}_1)^{-1} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & \\ & & \\ 1 & -1/5 & -3/5 \end{bmatrix}$$

Multiplicando

$$(\mathrm{i}, -\bar{\mathbf{A}}_2\bar{\mathbf{C}}_1)^{-1}\bar{\mathbf{C}}_2 = \begin{bmatrix} 0 & -1 & -1 \\ 2/5 & 2 & 1 \\ 1/5 & 1 & 1 \end{bmatrix}, \text{que reemplaza a } \bar{\mathbf{C}}_2$$

De forma similar se proceden a realizar el resto de los pasos para esta fila de bloques y la tercera, obteniéndose

$$\left[\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1&0&0\\1&1&1\\-1&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0&0&0\\0&0&0\\0&0&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0&0&0\\0&0&0\\0&0&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0&-1&-1\\2/5&2&1\\1/5&1&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0&0&0\\0&0&0\\0&0&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0&0&0\\0&0&0\\0&0&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\right]\begin{bmatrix}\Delta X_1\\\Delta X_2\\\Delta X_3\\\Delta X_4\\\Delta X_5\\\Delta X_6\\\Delta X_7\\\Delta X_8\\\Delta X_9\end{bmatrix} = -\begin{bmatrix}-2\\-4\\+1\\+1\\-22/5\\-16/5\\-1\\-1\\-1\end{bmatrix}$$

Por lo tanto, $\Delta X_7 = \Delta X_8 = \Delta X_9 = 1$.

Los restantes pasos de substitución se inician con la segunda fila de bloques, donde

$$\bar{\mathbf{C}}_2 = \begin{bmatrix}0&-1&-1\\2/5&2&1\\1/5&1&1\end{bmatrix}, \bar{\mathbf{F}}_2 = \begin{bmatrix}1\\-22/5\\-16/5\end{bmatrix}$$

$$(\mathbf{F}_2 - \bar{\mathbf{C}}_2\mathbf{F}_3) = \begin{bmatrix}-1\\-1\\-1\end{bmatrix}$$

Por tanto, $\Delta X_4 = \Delta X_5 = \Delta X_6 = 1$. Análogamente, para la primera fila de bloques se obtiene

$$\Delta X_1 = \Delta X_2 = \Delta X_3 = 1$$

❑

Normalmente, es deseable especificar algunas variables de las etapas de cabeza y cola distintas a los servicios del ebullidor y/o condensador.* Esto puede llevarse a cabo fácilmente eliminando las funciones del balance de calor H_1 y/o H_N del conjunto de ecuaciones simultáneas, y reemplazándolas por funciones de discrepancia dependiendo de las especificaciones deseadas. En la Tabla 15.1 se muestran funciones para especificaciones alternativas en una columna con un condensador parcial.

Si se desea, (15-54) puede modificarse para el cálculo de las etapas reales en vez de etapas teóricas. Debe especificarse la eficacia de Murphree del plato referida a la fase vapor. Estos valores están relacionados con las composiciones en esta fase por la definición

$$\eta_j = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{K_{i,j}x_{i,j} - y_{i,j+1}} \tag{15-73}$$

* De hecho, los servicios del ebullidor y del condensador normalmente son tan interdependientes que no es recomendable la especificación de ambos valores.

En función de flujos de componentes se obtiene la siguiente función de discrepancia, que substituye a (15-59)

$$E_{i,j} = \frac{\eta_j K_{i,j} l_{i,j} \sum_{k=1}^{C} v_{i,j}}{\sum_{k=1}^{C} l_{i,j}} - v_{i,j} + \frac{(1-\eta_j) v_{i,j+1} \sum_{k=1}^{C} v_{i,j}}{\sum_{i=1}^{C} v_{i,j+1}} = 0 \qquad (15\text{-}74)$$

Tabla 15.1 Funciones alternativas para H_1 y H_N

Especificación	Substitución de H_1	Substitución de H_N
Relación de reflujo o de ebullición (L/D) o (V/B)	$\sum l_{i,1} - (L/D) \sum v_{i,1} = 0$	$\sum v_{i,N} - (V/B) \sum l_{i,N} = 0$
Temperatura de etapa, T_D o T_e	$T_1 - T_D = 0$	$T_N - T_B = 0$
Flujo de producto. D o B	$\sum v_{i,1} \quad D = 0$	$\sum l_{i,N} \quad B = 0$
Flujo de componente en el producto, d_i o b_i	$v_{i,1} - d_i = 0$	$l_{i,N} - b_i = 0$
Fracción molar de componente en el producto. y_{iD} o x_{iB}	$v_{i,1} - \left(\sum v_{i,1}\right) y_{iD} = 0$	$l_{i,N} - \left(\sum l_{i,N}\right) x_{iB} = 0$

Si se desea un condensador total con subenfriamiento, es necesario especificar el número de grados de subenfriamiento, y reemplazar (15-59) o (15-74) por funciones que expresen identidad de reflujo y de composición del destilado tal como señalaron Naphtali y Sandholm.[23]

En la Fig. 15.24 se muestra el algoritmo para el método SC de Naphtali y Sandholm. Las especificaciones del problema son bastante flexibles. Presión, composiciones, flujos y etapa de localización son necesarias para todas las alimentaciones. La condición térmica de cada alimentación puede darse en función de la entalpía, temperatura o fracción molar vaporizada. Si una alimentación consta de dos fases, éstas pueden enviarse a la misma etapa, o bien el vapor puede dirigirse a la etapa superior respecto a la diseñada para alimentación. La presión y la eficacia de las etapas puede diseñarse especificando los valores de cabeza y cola. El resto de los valores se obtiene por interpolación lineal. Si se omite, se supone un comportamiento adiabático para las etapas intermedias, a no ser que se especifiquen los valores de Q_j o T_j. Las corrientes laterales de vapor y/o líquido pueden diseñarse en

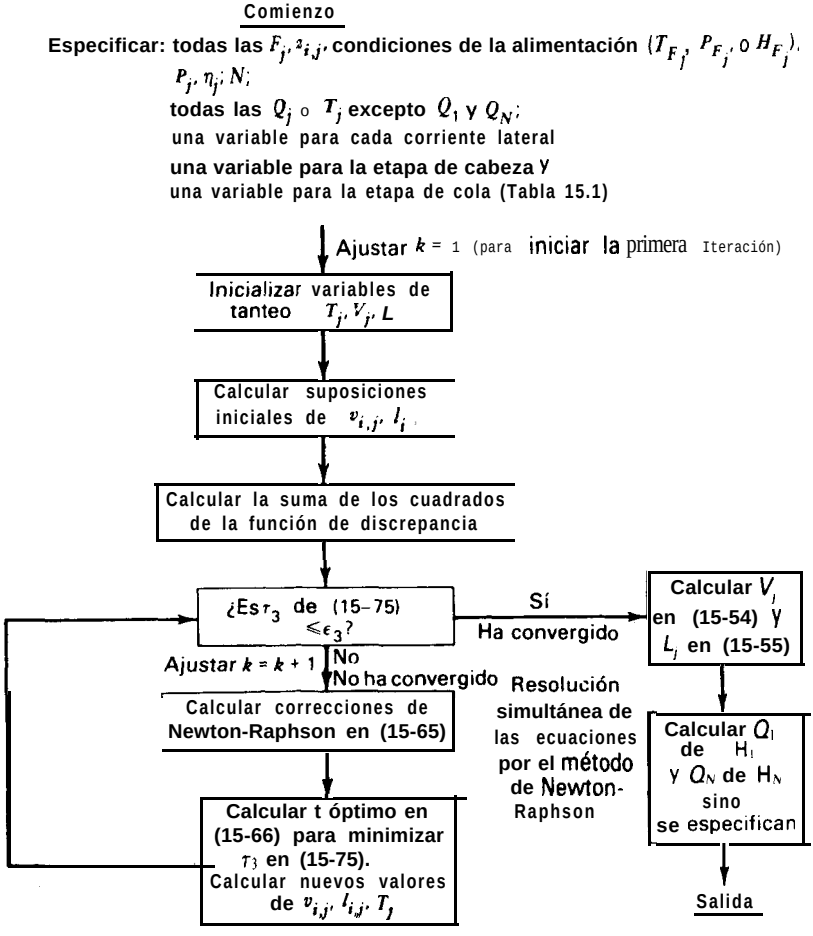


Figura **15.24.** Algoritmo **del método** SC de Naphtali-Sandholm para todos los separadores V/L.

función del flujo total o del flujo de un determinado componente, o bien a partir de la relación de flujo de la corriente lateral respecto al flujo restante que pasa a la etapa siguiente. Las especificaciones de las etapas de cabeza y cola se seleccionan a partir de Q_1 o Q_N y/o, más generalmente, a partir de las otras especificaciones señaladas en la Tabla 15.1.

Rara alcanzar la convergencia, el método de Newton-Raphson requiere unas suposiciones razonables para los valores de todas las variables de salida. En vez de

fijar todas estas suposiciones *a priori,* pueden generarse si se han supuesto los valores de T,V y L para las etapas de cabeza y cola y, quizás, para una o más etapas intermedias. El resto de las suposiciones de T_j, V_j y L, se obtienen de forma directa por interpolación lineal de los valores dados de T_j y los valores calculados de (V_j/L_j). Se obtienen así valores iniciales para u,,, y $l_{i,j}$ por cualquiera de las dos técnicas. Si los valores K son independientes de la composición, o pueden aproximarse a esta situación, una técnica consiste en el cálculo de los valores x,,, y los correspondientes valores $y_{i,j}$ a partir de (15-12) y (15-2) como en la primera iteración del método BP o SR. Una estimación mucho menos precisa se obtiene realizando los cálculos de flash para una combinación de las alimentaciones a una presión media de la columna y una relación V/L que se aproxime a la relación entre los flujos de destilado y colas. Se suponen para cada etapa las composiciones en fracciones molares resultantes para las fases de vapor y líquido en equilibrio. La segunda técnica opera sorprendentemente bien, aunque se prefiere la primera para los casos difíciles. En ambas técnicas los flujos de componentes iniciales se calculan utilizando los valores x,,, e $y_{i,j}$ para resolver (15-56) y (15-57) en $l_{i,j}$ y $v_{i,j}$, respectivamente.

La suma de los cuadrados de las funciones de discrepancia, basada en las suposiciones iniciales para todas las variables de salida, se calcula y compara mediante un criterio de convergencia

$$\tau_3 = \sum_{j=1}^{N} \left\{ (H_j)^2 + \sum_{i=1}^{C} [(M_{i,j})^2 + (E_{i,j})^2] \right\} \leq \epsilon_3 \qquad (15\text{-}75)$$

Para conseguir que los valores de todas las discrepancias sean del mismo orden de magnitud, es necesario dividir las funciones del balance de energía H, por un factor de escala del orden del calor latente de vaporización (por ejemplo, 1 000 Btu/lbmol). Si se calcula el criterio de convergencia a partir de

$$\epsilon_3 = N(2C+1)\left(\sum_{j=1}^{N} F_j^2\right) 10^{-10} \qquad (15\text{-}76)$$

los valores resultantes de las variables de salida, una vez alcanzada la convergencia, serán generalmente exactos, por término medio, hasta 4 ó más cifras significativas. Cuando se utilice (15-76) la mayoría de los problemas alcanzarán la convergencia en 10 iteraciones 0 menos.

Generalmente, el criterio de convergencia está lejos de satisfacerse en la primera iteración cuando se utilizan valores supuestos para las variables de salida. Para cada iteración subsiguiente las correcciones de Newton-Raphson se determinan según (15-65). Estas correcciones pueden sumarse directamente a los valores actuales de las variables de salida para obtener un nuevo conjunto de valores de las mismas. Alternativamente, puede utilizarse (15-66) donde t es un factor de avan-

ce escalar no negativo. En cada iteración se aplica un solo valor de t para todas las variables de salida. Una variación de t, digamos, ligeramente mayor que cero, puede utilizarse para amortiguar o acelerar la convergencia, según se precise. Para cada iteración se busca el valor de t que minimiza la suma de los cuadrados dada por (15-75). De forma general, los valores óptimos de t varían desde un valor inicial para la segunda iteración, comprendido entre 0 y 1, hasta un valor prácticamente igual o ligeramente superior a 1, para el que casi se satisface el criterio de convergencia. Una técnica de optimización eficaz para determinar el valor de t para cada iteración es el método de búsqueda de Fibonacci.[25] Si no se puede encontrar ningún valor óptimo de t dentro del intervalo especificado, t puede tomarse igual a 1, o a un valor menor, y permitir el aumento de la suma de cuadrados. Generalmente, después de varias iteraciones, la suma de cuadrados disminuirá en cada iteración.

Si de la aplicación de (15-16) resulta un flujo de compomente negativo, Naphtali y Sandholm recomiendan la siguiente ecuación que reduce el valor de la variable desconocida a una cantidad próxima a cero, pero no negativa.

$$X^{(k+1)} = X^{(k)} \exp\left[\frac{t\,\Delta X^{(k)}}{X^{(k)}}\right] \tag{15-77}$$

Además, es aconsejable limitar las correcciones de temperatura en cada iteración.

El método SC de Naphtali-Sandholm se puede ampliar fácilmente a separadores en etapas que operen con dos fases líquidas (por ejemplo, extracción) y tres fases coexistentes (por ejemplo, destilación con tres fases), tal como señalaron Block y Hegner,[26] y a separadores interconectados, según muestran Hofeling y Seader.[27]

Ejemplo 15.8 Se va a proceder a diseñar un ebullidor de absorción para separar la alimentación de hidrocarburos en fase vapor de los Ejemplos 15.2 y 15.4. Como aceite absorbente se utiliza el mismo que en el Ejemplo 15.4, y entrara por la etapa de cabeza. En la Fig. 15.25 se dan las especificaciones completas. Las 770 lbmol/h (349 kgmol/h) del producto de cola corresponden a la cantidad de C_3 y más pesados de las dos alimentaciones. Esto es, la columna se diseña como un eliminador de etano. Calcúlense las temperaturas de las etapas, composiciones y flujos de las corrientes interetapas de líquido y vapor, así como el servicio del ebullidor, por el método SC riguroso. Admítase que la eficacia de todas las etapas es del 100%. Compárese el grado de separación de la alimentación con el alcanzado por destilación ordinaria en el Ejemplo 15.2.

Solución. Se utilizó un programa de ordenador digital para el método de Naphtali y Sandholm. Los valores K y las entalpías se supusieron independientes de la composición y se determinaron por interpolación lineal entre valores tabulados dados en incrementos de

100°F desde 0°F hasta 400°F (−17,8 a 204,4°C). Los valores tabulados se calcularon a partir de las ecuaciones dadas en el Ejemplo 12.8, con excepción de los siguientes valores a 400°F.

	400°F, 400 psia		
Especie	K	H_V, Btu/lbmol	H_L, Btu/lbmol
C_1	11.0	563 1	5388
C_2	5.40	11410	7156
C_3	3.25	15650	9890
C_4	2.00	19790	13790
C_5	1.200	23520	17170
Aceite abs.	0.0019	43590	33410

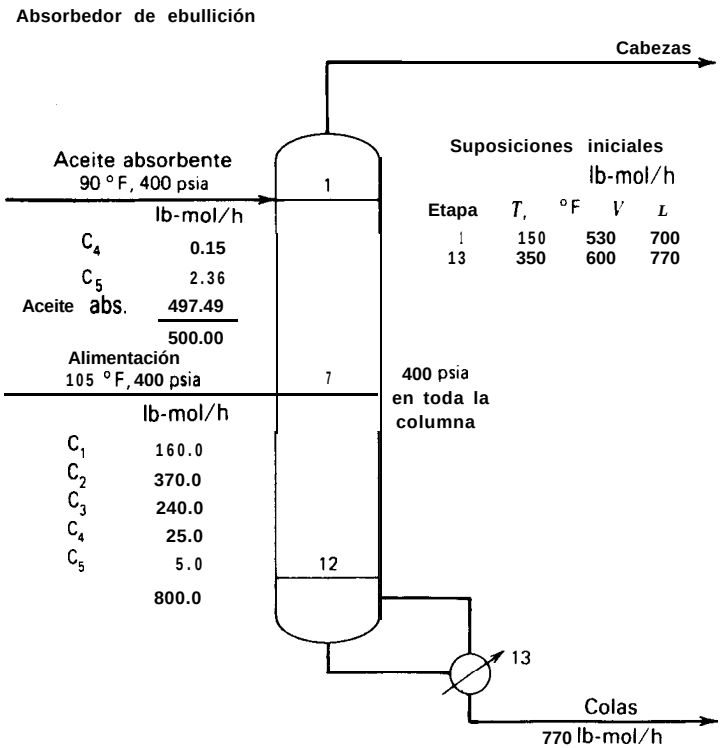


Figura 15.25 Especificaciones del Ejemplo 15.8.

De (15-76), el criterio de convergencia es

$$\varepsilon_3 = 13[2(6) + 1](500 + 800)^2 10^{-10} = 2.856 \times 10^{-2}$$

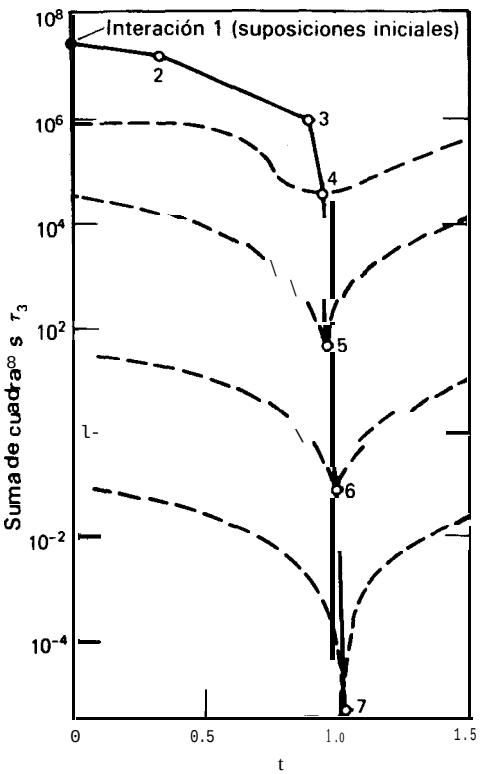


Figura 15.26 Modelo de convergencia en el Ejemplo 15.8.

La Fig. 15.26 muestra la reducción en la suma de los cuadrados de las 169 funciones de discrepancia de iteración en iteración. Se precisaron siete iteraciones para satisfacer el criterio de convergencia. Los valores iniciales de las variables desconocidas para la primera iteración se determinaron por interpolación lineal de las suposiciones mostradas en la Fig. 15.25, junto con un cálculo de flash de las alimentaciones combinadas a 400 psia (2,76 MPa) y una

Especies	*y*	*x*
C_1	0.2603	0.0286
C_2	0.4858	0.1462
C_3	0.2358	0.1494
C_4	0.0153	0.0221
C_5	0.0025	0.0078
Aceite abs.	0.0003	0.6459
	1.0000	1.0000

relación V/L de 0,688 (5301770). De esta forma se obtuvieron los siguientes valores de las composiciones en fracciones molares, aplicados a cada etapa, para la primera iteración. La correspondiente suma de cuadrados de las funciones de discrepancia τ_3 de $2{,}865 \times 10^7$ fue muy elevada. Para las siguientes iteraciones se utilizó el método de Newton-Raphson. En la segunda iteración se encontró un valor óptimo de t de 0,34. Sin embargo, éste sólo proporcionó una ligera reducción en la suma de cuadrados. El valor óptimo de t aumentó hasta 0,904 en la tercera iteración, y la suma de cuadrados se redujo en un orden de magnitud. En la Fig. 15.26 se muestra el efecto de t sobre la reducción de la suma de cuadrados en la cuarta iteración y siguientes. A partir de la cuarta iteración la suma de cuadrados se redujo cuando menos en dos órdenes de magnitud en cada iteración. Además, el valor de t estaba mejor definido y era más próximo a 1. La resolución requirió de 8,2 segundos de tiempo de ejecución en un UNIVAC 1108. En cada iteración se obtuvo una mejora de τ_3.

En las Figs. 15.27 y 15.28 se realiza una comparación de los perfiles finales de temperatura y V/L con los supuestos inicialmente. En la Fig. 15.27 la temperatura de las etapas muestra un comportamiento no lineal en relación con el número de etapa. Por encima de la etapa de alimentación el perfil de temperatura aumenta desde la cabeza hacia abajo de forma gradual y descendente. La temperatura relativamente baja de la alimentación produce una ligera caída de la temperatura entre las etapas 6 y 7. La temperatura también aumenta desde la etapa 7 hasta la etapa 13. Un aumento particularmente brusco tiene lugar en el paso de la etapa de cola al ebullidor, donde se aporta el calor. En la Fig. 15.28 el perfil V/L tam-

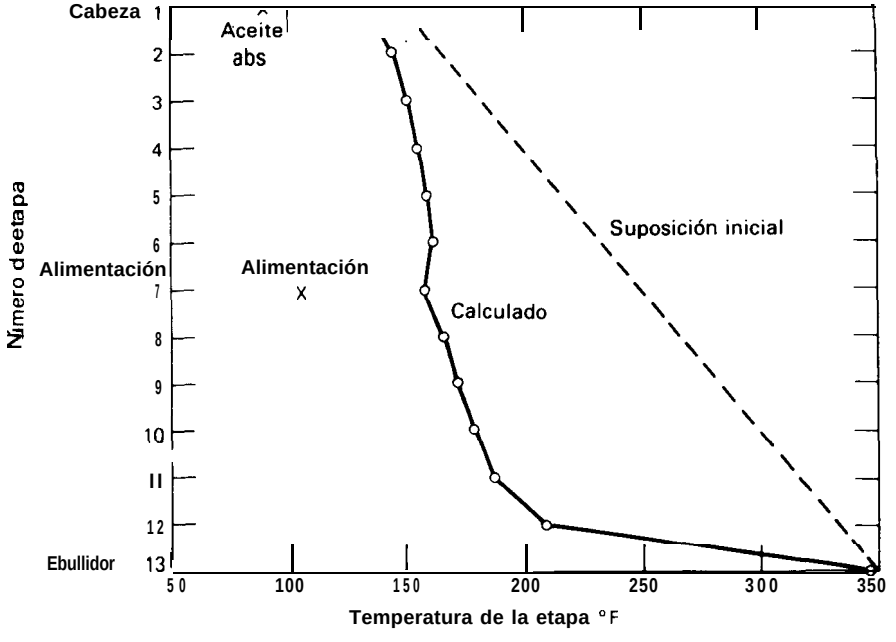


Figura 15.27 Perfil de temperatura obtenido en el Ejemplo 15.8.

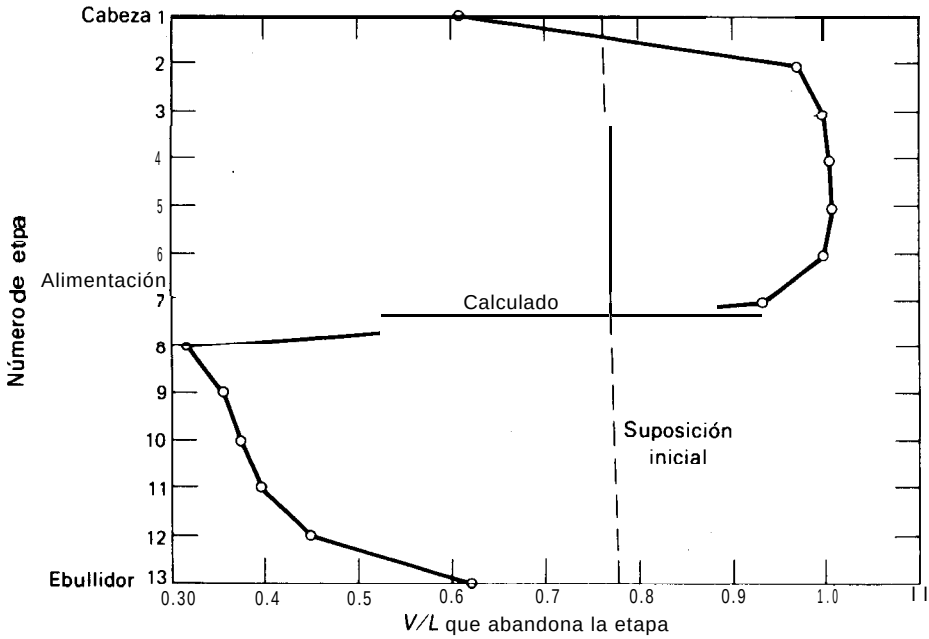


Figura 15.28 Perfil de la relación vapor-líquido obtenido en el Ejemplo 15.8.

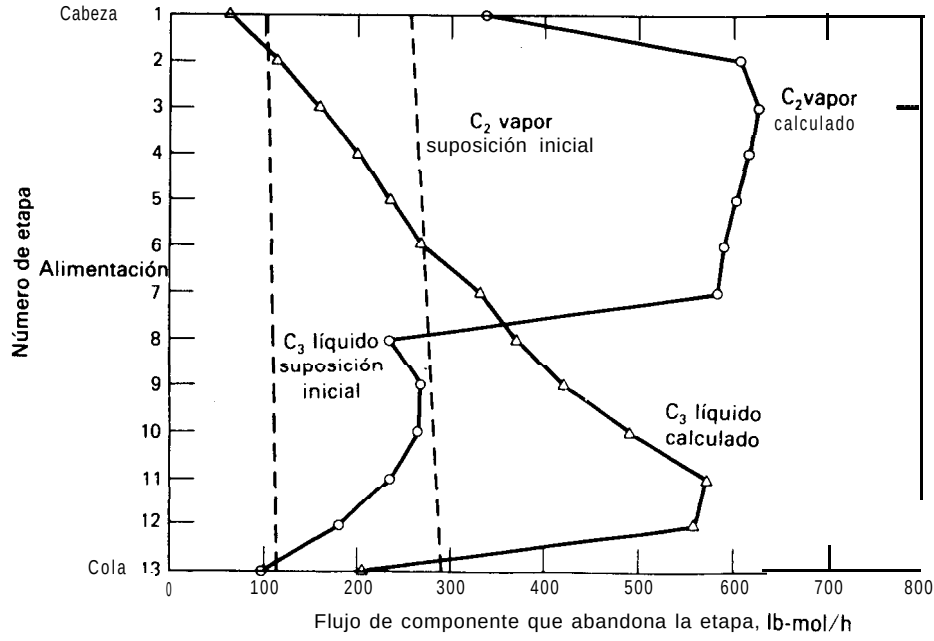


Figura 15.29 Flujos finales de componente para los componentes clave del Ejemplo 15.8.

bién se aleja de la linealidad en relación con el número de etapa. Se producen variaciones bruscas en la cabeza, el medio y la cola de la columna.

En la Fig. 15.29 se muestran los perfiles de flujo de componente para los dos componentes clave (etano vapor y propano líquido). Los valores supuestos inicialmente no encuentran ninguna concordancia con los valores obtenidos. El perfil del propano líquido es bastante regular a excepción de la cola, donde se produce una fuerte disminución debida a la vaporización en el ebullidor. El perfil del etano vapor presenta una fuerte variación en la cabeza, donde el aceite entrante absorbe de forma apreciable al etano, y en la etapa de alimentación, donde la entrada de etano vapor es substancial.

En la Tabla 15.2 se proporcionan los valores obtenidos para el servicio del ebullidor y las composiciones de cabeza y cola. También se incluyen los resultados para dos soluciones adicionales, donde se utilizaron las correlaciones de Chao-Seader y Suave-Redlich-Kwong para los valores K y las entalpías en vez de la interpolación de propiedades tabuladas independientes de la composición. Utilizando la correlación de Soave-Redlich-Kwong se predice una separación en cierta forma más definida entre los componentes clave. Además, la correlación de Soave-Redlich-Kwong predice una temperatura de cola substancialmente mayor y un servicio del ebullidor mucho mayor. Tal como se señaló en el Capítulo 4, el efecto de las propiedades físicas sobre los cálculos de etapa de equilibrio puede ser significativo.

Resulta interesente comparar la separación alcanzada en el absorbedor con ebullición del presente Ejemplo con la obtenida por destilación ordinaria de la misma alimentación en el Ejemplo 15.12, reflejado en la Fig. 15.9. La última técnica de separación provoca una se-

Tabla 15.2 Composiciones del producto y servicio del ebullidor en el Ejemplo 15.8

	Propiedades independientes tabuladas de la composición	Correlación de Chao-Seader	Correlación de Soave-Redlich-Kwong
Flujos de componente de cabeza, lb-mol/h			
C_1	159.99	159.98	159.99
C_2	337.96	333.52	341.57
C_3	31.79	36.08	28.12
C_4	0.04	0.06	0.04
C_5	0.17	0.21	0.18
Aceite abs.	0.05	0.15	0.10
	530.00	530.00	530.00
Flujos de componente de cola, lb-mol/h			
C_1	0.01	0.02	0.01
C_2	32.04	36.4	28.43
C_3	208.21	203.92	211.88
C_4	25.11	25.09	25.11
C_5	7.19	7.15	7.18
Aceite abs.	497.44	497.34	497.39
	770.00	770.00	770.00
Servicio de ebullidor, Btu/h	11,350,000	10,980,000	15,640,000
Temperatura de cola, °F	346.4	338.5	380.8

paración mucho más definida y una temperatura de cola y un servicio del ebullidor mucho menor para el mismo número de etapas. Sin embargo, se precisa de refrigeración para el condensador de cabeza y el flujo de destilado devuelto a la columna es dos veces el flujo de aceite absorbente. Si el flujo de aceite absorbente en el absorbedor con ebullición se hace igual al flujo de destilado devuelto a la columna, los cálculos proporcionan. una separación del orden de la obtenida por destilación ordinaria. Sin embargo, la temperatura de cola y el servicio del ebullidor aumenta hasta casi 600°F (315,6°C) y 60 000 000 Btu/h (63,3 GJ/h), respectivamente.

c l

Método de relajación

La utilización de malas suposiciones iniciales en la técnica de Newton-Raphson SC pueden conducir a no alcanzar la convergencia dentro de un número razonable de iteraciones. Debería entonces seleccionarse un nuevo conjunto de suposiciones para las variables de salida y reiniciar el proceso. A veces, es imposible encontrar un conjunto de suposiciones iniciales adecuado. Un procedimiento alternativo que siempre converge es el método de relajación de Rose, Sweeny y Schrodt,[28] modificado por Ball,[29] y posteriormente mejorado por Jelinek, Hlavacek y Kubicek[30] para acelerar la convergencia. El método de relajación, explicado e ilustrado en detalle por Holland,[5] utiliza ecuaciones diferenciales en estado no estacionario para los balances de energía y de materia de los componentes. Comenzando a partir de un conjunto supuesto cualquiera de valores iniciales, se resuelven estas ecuaciones numéricamente, para cada intervalo del tiempo, con las ecuaciones de equilibrio entre fases, para obtener variaciones en las temperaturas de las etapas, flujos y composiciones. Sin embargo, dado que la velocidad de convergencia del método de relajación disminuye a medida que nos aproximamos a la solución, este método no es muy utilizado en la práctica. En el caso de problemas difíciles, Ketchum[31] combina la estabilidad del método de relajación con la velocidad del método de Newton-Raphson SC para obtener un algoritmo sencillo que utiliza un factor de relajación ajustable.

Referencias bibliográficas

1. Wang, J. C.. and G. E. Henke, *Hydrocarbon Processing*, *45* (8), *155-163* (1966).
2. Myers, A. L., and W. D. Seider, *Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations*, Prentice-Hall. Inc.. Englewood Cliffs, N.J., 1976, 484–507.
3. Lewis, W. K., and G. L. Matheson, *Ind. Eng. Chem, 24,* 496–498 *(1932).*
4. Thiele. E. W., and R. L. Geddes, *Ind. Eng. Chem., 25, 290* (1933).
5. Holland, C. D., *Multicomponent Distillation*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1963.
6. Amundson, N. R., and A. J. Pontinen, *Ind. Eng. Chem.,* **50**, *730-736* **(1958).**
7. Friday, J. R.. and B. D. Smith, *AIChE J.*, 10, 698-707 (1964).

8. Lapidus, L., ***Digital Computation for Chemical Engineers.*** McGraw-Hill Book Co., New York, 1962, 254.

9. Boston, J. F., and S. L. Sullivan, Jr., ***Can. J. Chem. Eng.,*** **50**, 663–669 (1972).

10. Johanson, P. J., and J. D. Seader, ***Stagewise Computations-Computer Programs for Chemical Engineering Education,*** ed. by J. Christensen; Aztec Publishing Co., Austin, Texas, **1972, 349-389, A-16.**

11. Lapidus, L., Digital ***Computation for Chemical Engineers,*** McGraw-Hill Book Co., New York, 1962, **308-309.**

12. Orbach, O., and C. M. Crowe, ***Can. J. Chem. Eng., 49,*** 509-513 (1971).

13. Scheibel, E. G., ***Ind. Eng. Chem., 38,*** 397-399 (1946).

14. Sujata, A. D., ***Hydrocarbon Processing,*** **40 (12), 137-140 (1961).**

15. Burningham, D. W.. and F. D. Otto, ***Hydrocarbon Processing. 46*** (10), 163-170 (1967).

16. Shinohara, T., P. J. Johansen, and J. D. Seader, ***Stagewise Computations-Computer Programs for Chemical Engineering Education,*** ed. by J. Christensen, Aztec Publishing Co., Austin, Texas, 1972, 390–428, A-17.

17. Tsuboka, T., and T. Katayama, ***J. Chem. Eng. Japan,*** **9, 40-45 (1976).**

18. Hála, E., I. Wichterle, J. Polak, and T. Boublik, ***Vapor-Liquid Equilibrium Data at Normal Pressures,*** Pergamon Press, Oxford, 1968, 308.

19. Steib, V. H., ***J. Prakt. Chem., 4,*** Reihe, 1965, Bd. 28, 252-280.

20. Cohen, G., and H. Renon, ***Can. J. Chem. Eng., 48,*** 291-2% (1970).

21. Goldstein, R. P., and R. B. Stanfield, ***Znd. Eng. Chem., Process Des. Deuelop., 9, 78-84*** **(1970).**

22. Naphtali, L. M., "The Distillation Column as a Large System," paper presented at the AIChE 56th National Meeting, San Francisco, May 16-19, 1965.

23. Naphtali, L. M., and D. P. Sandholm, ***AIChE J., 17,*** **148-153 (1971).**

24. Fredenslund, A.. J. Gmehling, and P. Rasmussen, ***Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC, A Group Contribution Method,*** Elsevier, Amsterdam, 1977.

25. Beveridge, G. S. G., and R. S. Schechter, ***Optimization: Theory and Pructice,*** McGraw-Hill Book Co., New York, 1970, 180-189.

26. Block, U., and B. Hegner, ***AIChE J.,*** **22, 582–589 (1976).**

27. Hofeling, B., and J. D. Seader, ***AIChE J., 24,*** 1131-I 134 (1978).

28. Rose, A., R. F. Sweeny, and V. N. Schrodt, ***Znd. Eng. Chem.,*** **50**, ***737-740*** **(1958).**

29. Ball, W. E., "Computer Programs for Distillation," paper presented at the 44th National Meeting of AIChE, New Orleans, February 27, 1961.

30. Jelinek, J., V. Hlavacek, and M. Kubicek. ***Chem. Eng. Sci., 28,*** **1825–1832 (1973).**

31. Ketchum, R. G., ***Chem. Eng. Sci.,*** **34, 387-395 (1979).**

Problemas

15.1 Revísense las ecuaciones MESH [(15-1) a (15-6)] para su utilización con bombas in-

teretapas del tipo mostrado en la Fig. 15.2 y discutidas por Bannon y Marple [*Chem. Eng. Prog.*, 74 (7), 41-45 (1978)] y Huber [*Hydrocarbon Processing*, 56 (8), 121-125 (1977)]. Combínense las ecuaciones para obtener ecuaciones M modificadas similares a (15-7). ¿Pueden separarse estas ecuaciones todavía en una serie de C ecuaciones de una matriz tridiagonal?

15.2 Utilícese el algoritmo de Thomas para resolver la siguiente ecuación matricial en x_1, x_2 y x3.

$$\begin{bmatrix} -160 & 200 & 0 \\ 50 & -350 & 180 \\ 0 & 150 & -230 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ -50 \\ 0 \end{bmatrix}$$

15.3 Utilícese el algoritmo de Thomas para resolver la siguiente ecuación matricial en el vector x.

$$\begin{bmatrix} -6 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & -4.5 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 1.5 & -7.5 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 4.5 & -7.5 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 4.5 & -4.5 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 100 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

15.4 En la página 162 de su artículo, Wang y Henke' señalan que en su método de resolución de la matriz tridiagonal para las fracciones molares de la fase líquida no aparecen substracciones de cantidades casi iguales. Confirme o no esta afirmación.

15.5 Mil kmol por hora de una mezcla líquida saturada con un 60% en moles de metanol, 20% de etanol y 20% de *n*-propanol se utiliza como alimentación en la etapa intermedia de una columna de destilación con tres etapas de equilibrio, un condensador total, un ebullidor parcial y una presión de trabajo de 1 atm. El flujo de destilado es de 600 kmol/h, y el reflujo externo es de 2 000 kmol/h de líquido saturado. Admítase la formación de soluciones ideales, de tal forma que los valores K puedan obtenerse a partir de la ecuación de Antoine para presiones de vapor, utilizando las constantes del Apéndice 1, y suponiendo flujo de vapor ascendente constante, de tal forma que el flujo de vapor que abandona el ebullidor y cada etapa sea de 2 600 kmol/h, calcúlese una iteración del método BP e inclúyase un nuevo conjunto de valores T_j. Admítase un perfil lineal de temperaturas para comenzar la primera iteración, basado en una temperatura del destilado igual a la temperatura normal de ebullición del metanol, y una temperatura de colas igual a la media aritmética de las temperaturas normales de ebullición de los otros dos alcoholes.

15.6 Obténgase una ecuación similar a (15-7), pero tomando $v_{,,,} = y_{i,j}V_j$ como variables en vez de las fracciones molares de la fase líquida. ¿Pueden separarse estas ecuaciones todavía en una serie de C ecuaciones de una matriz tridiagonal?

15.7 En un programa de cálculo para el método del punto de burbuja de Wang-Henke se han necesitado reservar 10 100 posiciones de memoria para almacenar los cuatro coeficientes con subíndices de la solución de la matriz tridiagonal resultante de los balances de materia a los componentes en una columna de destilación de 100 etapas.

$$A_j x_{i,j-1} + B_j x_{i,j} + C_j x_{i,j+1} - D_j = 0$$

Determínese el número mínimo de posiciones de memoria requeridas si los cálculos se realizan de la manera más eficiente.

15.8 Utilizando el método BP de Wang-Henke calcúlense composición de los productos, temperaturas de las etapas, composiciones y flujos de las corrientes de vapor y líquido interetapas, servicio del ebullidor y servicio del condensador para las especificaciones de la siguiente columna de destilación.

Alimentación (líquido saturado a 250 psia y 213,9°F):

Componente	*Lbmol/h*
Etano	3.0
Propano	20.0
n-Butano	37.0
n-Pentano	35.0
n-Hexano	5.0

Presión de la columna = 250 psia
Condensador parcial y ebullidor parcial
Flujo de destilado = 23,0 lbmol/h
Reflujo = 150 lbmol/h
Número de etapas de equilibrio (excluidos el condensador y el ebullidor) = 15
La alimentación se envía a la etapa intermedia.

Para este sistema a 250 psia, los valores K y las entalpías pueden calcularse dentro de un intervalo de temperatura de 50°F a 350°F mediante las ecuaciones polinómicas del Ejemplo 12.8 utilizando las siguientes constantes (Amundson y Pontinen[6]).

	Constantes de los valores K				Constantes de entalpía del vapor			Constantes de entalpía del líquido		
Especies	α_i	$\beta_i \times 10^4$	$\gamma_i \times 10^6$	$\delta_i \times 10^8$	A,	B_i	$C_i \times 10^2$	a_i	b_i	$c_i \times 10^2$
C_2	1.665	- 1.50	73.5	-3.00	8310	13.2	0.602	6120	9.35	1.5
C_3	0.840	-46.6	49.4	-3.033	1'1950	12.35	2.21	3620	40.5	- 1.32
nC_4	−0.177	49.5	-4.15	2.22	16550	9.01	3.78	6280	25.0	4.65
nC_5	-0.0879	11.7	0.2031	1.310	19200	29.5	0.72	6840	38.5	2.52
nC_6	0.0930	- 15.39	10.37	-0.1590	22000	'37.0	0	7920	43.5	3.02

15.9 Determínese la localización óptima de la etapa de alimentación para el Problema 15.8.

15.10 Reconsidérese el Problema 15.8 para retirar una corriente lateral de vapor, con un flujo de 37 lbmol/h, de la cuarta etapa contando desde la cola.

15.11 Reconsidérese en el Problema 15.8 la instalación de un condensador interetapas en la cuarta etapa desde la cabeza, con un servicio de 200 000 Btu/h, y un ebullidor interetapas en la cuarta etapa desde la cola con un servicio de 300 000 Btu/h.

15.12 Utilizando las propiedades termodinámicas dadas en el Problema 12.8, calcúlense por el método BP de Wang-Henke composiciones de los productos, temperaturas de las

etapas, composiciones y flujos de las corrientes de líquido y vapor interetapas, servicio del ebullidor y servicio del condensador para la siguiente columna de destilación con alimentación múltiple y 30 etapas de equilibrio, aparte de un condensador parcial y un ebullidor parcial, y que opera a una presión de 250 psia.

Alimentaciones (ambas como líquidos saturados a 250 psia):

Componente	Lbmoles por hora	
	Alimentación 1 en la etapa 15 desde la cola	Alimentación 2 en la etapa 6 desde la cola
Etano	1.5	0.5
Propano	24.0	10.0
n-Butano	16.5	22.0
n-Pentano	7.5	14.5
n-Hexano	0.5	3.0

Flujo de destilado = 36,0 lb-mol/h
Reflujo = 150.0 lb-mol/h

Determínese si la localización de las alimentaciones es la óptima.

15.13 Resuélvanse por el método de Newton-Raphson las siguientes ecuaciones simultáneas no lineales

$$x_1^2 + x_2^2 = 17$$
$$(8x_1)^{1/3} + x_2^{1/2} = 4$$

con un error de $\pm 0{,}001$ en x_1 y x_2. Admítanse como suposiciones iniciales

(a) $x_1 = 2$, $x_2 = 5$.
(b) $x_1 = 4$. $x_2 = 5$.
(c) $x_1 = 1$. $x_2 = 1$.
(d) $x_1 = 8$, $x_2 = 1$.

15.14 Resuélvanse por el método de Newton-Raphson las siguientes ecuaciones simultáneas no lineales

$$\operatorname{sen}(\pi x_1 x_2) - \frac{x_2}{2} - x_1 = 0$$

$$\exp(2x_1)\left[1 - \frac{\cdot}{4\pi}\right] + \exp(1)\left[\frac{1}{4\pi} - 1 - 2x_1 + x_2\right] = 0$$

con un **error de** $\pm 0{,}001$ en x_1 y x_2. Admítanse como suposiciones iniciales

(a) $x_1 = 0.4$. $x_2 = 0.9$.
(b) $x_1 = 0.6$, $x_2 = 0.9$.
(c) $x_1 = 1.0$, $x_2 = 1.0$.

15.15 Se va á proceder a diseñar un absorbedor a una presión de 75 psia para tratar 2 000 lbmol/h de un gas a 60°F con la siguiente composición

Componente	*Fracción molar*
Metano	0.830
Etano	0.084
Propano	0.048
n-Butano	0.026
n-Pentano	0.012

El absorbente es un aceite que puede considerarse como un componente puro con un peso molecular de 161. Calcúlense por el método SR de Burningham-Otto las composiciones y flujos de productos, temperaturas de las etapas, y composiciones y flujos de las corrientes interetapas de líquido y vapor para las siguientes condiciones.

	Número de etapas de equilibrio	*Flujo de entrada de absorbente, lbmol/h*	*Temperatura de entrada del absorbente, °F*
(a)	6	500	90
(b)	12	500	90
(c)	6	1000	90
(d)	6	500	60

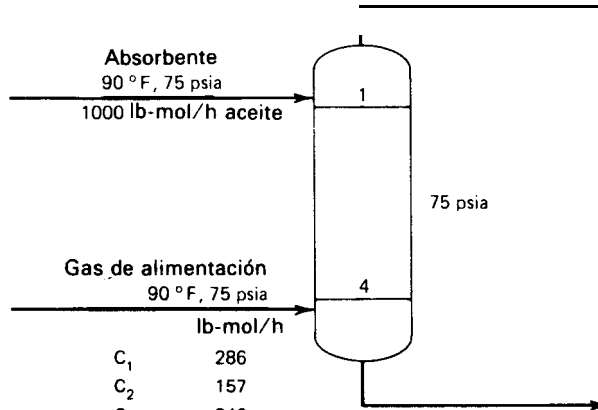
Para este sistema a 75 psia, los valores K pueden calcularse, dentro de un intervalo de temperatura de 50°F a 150°F, mediante las ecuaciones polinómicas del Ejemplo 12.8 utilizando las siguientes constantes.

Especies	α_i	$\beta_i \times 10^4$	$\gamma_i \times 10^6$	$\delta_i \times 10^8$
C_1	12.25	2500	-62.5	0
C_2	4.75	-4.27	208	-8.55
C_3	2.35	-131	138	-8.47
nC_4	-0.434	121	-10.2	5.44
nC_5	-0.207	41.6	0.477	3.08
Aceite	-0.00009	0.02	0	0

Los valores de las entalpías, para el mismo intervalo de temperatura, pueden obtenerse también de las ecuaciones polinómicas del Ejemplo 12.8 utilizando las constantes del Problema 15.8 para C_2, C_3, nC_4 y nC_5. Las constantes para C_1 y el aceite son:

Especies	Entalpía del vapor			Entalpía del liquide		
	A_i	B_i	$C_i \times 10^2$ a ,	b_i	c, x 10^2	
C_1	4800	9	0	3300	11	0
Aceite	37400	44	0	12800	73	0

15.16 Utilícese el método SR de Burningham-Otto para calcular composiciones y flujos de los productos, temperaturas de las etapas, y composiciones y flujos de las corrientes interetapas de líquido y vapor para un absorbedor con cuatro etapas de equilibrio y las siguientes especificaciones.



Las propiedades termodinámicas de este sistema son las mismas que las del Problema 15.15.

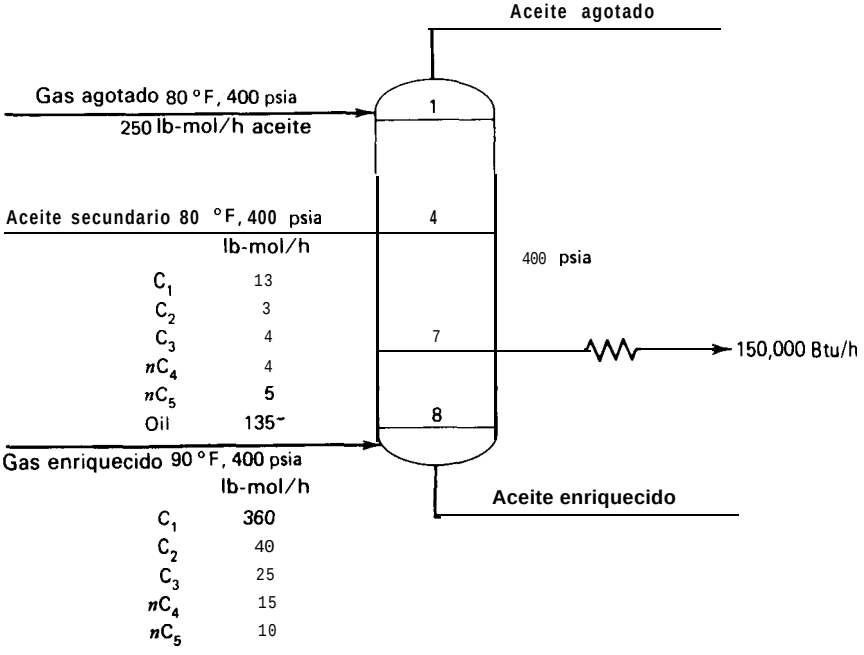
15.17 En el Ejemplo 15.4 las temperaturas del gas y del aceite aumentaban de forma substancial al atravesar el absorbedor. Este hecho limita el grado de absorción del proceso. Repítanse los cálculos con un intercambiador de calor que elimine 500 000 Btu/h de:

(a) La etapa 2.
(b) La etapa 3.
(c) La etapa 4.
(d) La etapa 5.

¿Cómo es de eficaz el sistema de refrigeración? ¿Cuál es la etapa preferida para su localización? ¿Debería el servicio del enfriador ser aumentado o disminuido, utilizando agua de refrigeración, suponiendo que la temperatura mínima de etapa es 100°F?

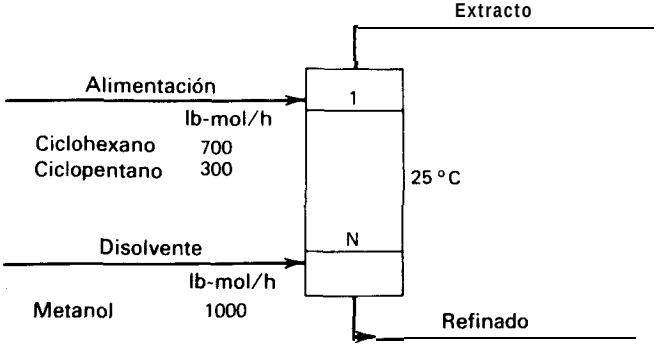
15.18 Utilícese el método SR de Burningham-Otto para el cálculo de composiciones y flujos de producto, temperaturas de las etapas, y composiciones y flujos de las corrientes in-

teretapas de líquido y vapor para el absorbedor mostrado a continuación. Utilícense las propiedades termodinámicas del Ejemplo 12.8.



15.19 Se desea separar una mezcla de ciclohexano y ciclopentano por extracción líquido-líquido a 25°C con metanol. El equilibrio entre las fases puede predecirse a partir de las ecuaciones de van Laar utilizando las constantes del Ejemplo 5.11. Calcúlense, por el método ISR, las composiciones y flujos de producto y las composiciones y flujos de las corrientes interetapas para las siguientes condiciones

(a) N = 1 etapa de equilibrio
(b) N = 2 etapas de equilibrio
(c) $N = 5$ etapas de equilibrio
(d) N = 10 etapas de equilibrio.



15.20 Resuélvanse las nueve siguientes ecuaciones lineales simultáneas, con una estructura de matriz de bloque tridiagonal, utilizando el algoritmo de Thomas.

$$x_2 + 2x_3 + 2x_4 + x_6 = 7$$
$$x_1 + x_3 + x_4 + 3x_5 = 6$$
$$x_1 + x_2 + x_3 + x_5 + x_6 = 6$$
$$x_4 + 2x5 + x_6 + 2x_7 + 2x_8 + x_9 = 11$$
$$x_4 + x_5 + 2x_6 + 3x, + x_9 = 8$$
$$x_5 + x_6 + x_7 + 2x_8 + x_9 = 8$$
$$x_1 + 2x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + 2x_6 + 3x_7 + x_8 = 13$$
$$x_2 + 2x_3 + 2x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8 + 3x_9 = 14$$
$$x_3 + x_4 + 2x_5 + x_6 + 2x_7 + x_8 + x_9 = 10$$

15.21 Naphtali y Sandholm agruparon las $N(2C + 1)$ ecuaciones por etapas. En vez de esto. agrúpense estas ecuaciones por tipos (balances de entalpía, balances a los componentes y relaciones de equilibrio). Utilizando un ejemplo de tres componentes y tres etapas compruébese si la estructura de la matriz resultante conserva todavía la estructura de bloque tridiagonal.

15.22 En el método SC de Naphtali-Sandholm se necesitan las derivadas de las propiedades. Determínense las siguientes derivadas analíticas para la correlación de Chao-Seader.

$$\frac{\partial K_{i,j}}{\partial T_j} \qquad \frac{\partial K_{i,j}}{\partial v_{i,k}} \qquad \frac{\partial K_{i,j}}{\partial l_{i,k}}$$

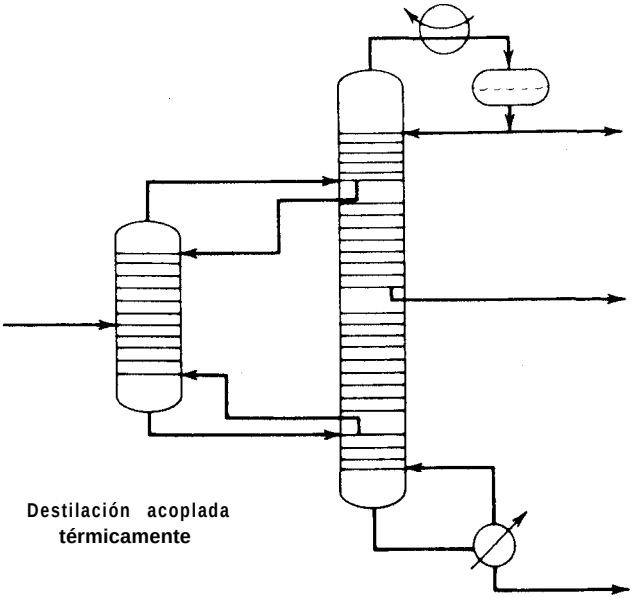
15.23 Se puede desarrollar un método SC parcial riguroso para separaciones líquido-vapor multicomponentes en etapa múltiple, de una complejidad intermedia entre los métodos BP/SR por una parte y los métodos SC por otra. El primer paso importante del método consiste en la resolución de las ecuaciones M modificadas para las fracciones molares de la fase líquida por el algoritmo de la matriz tridiagonal. En el segundo paso fundamental se calculan simultáneamente nuevos conjuntos de temperaturas de las etapas y de flujos totales de vapor que abandonan las etapas por el método de Newton-Raphson. Estos dos pasos fundamentales se repiten hasta que se satisfaga el criterio de la suma de los cuadrados. Para este método SC parcial:

(a) Escriba las dos ecuaciones con' subíndices que utilizaría para la resolución simultánea de un nuevo conjunto de T_j y V_j.

(b) Escriba los desarrollos en serie de Taylor truncados, para las dos ecuaciones con subíndices, en función de las incógnitas T_j y V_j, y obtenga expresiones completas para todas las derivadas parciales, con excepción de las derivadas de las propiedades físicas con respecto a la temperatura, que pueden dejarse como tales. Estas derivadas dependen de la elección de las correlaciones para las propiedades físicas.

(c) Ordene las ecuaciones lineales resultantes y las nuevas variables AT, y ΔV_j en una matriz jacobiana que permita una rápida y eficaz solución.

15.24 Revise las ecuaciones (15-58) a (15-60) para permitir la resolución simultánea, por el método SC, de las dos columnas interconectadas representadas debajo. ¿Permanece la

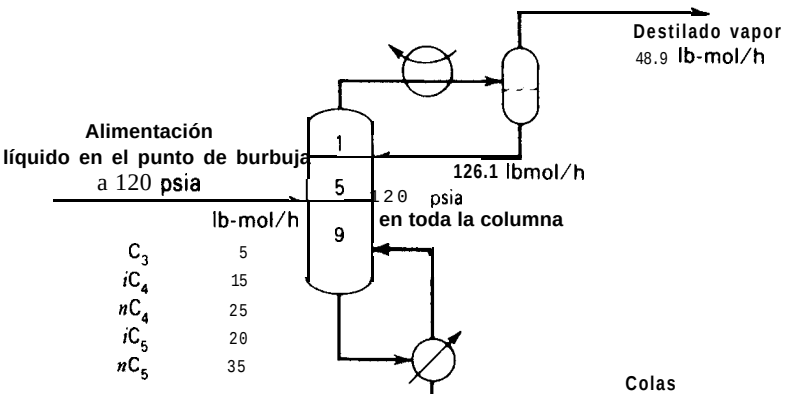


estructura de bloque tridiagonal en la ecuación matricial resultante del método de Newton-Raphson?

15.25 ¿Por qué en la Ec. (15-63) se seleccionó el orden de variables v, T, l? ¿Qué consecuencia tendría cambiar el orden a l, v, T?

15.26 ¿Por qué en la Ec. (15-64) se seleccionó el orden de funciones H, M, E? ¿Qué consecuencia tendría cambiar el orden a E, M, H?

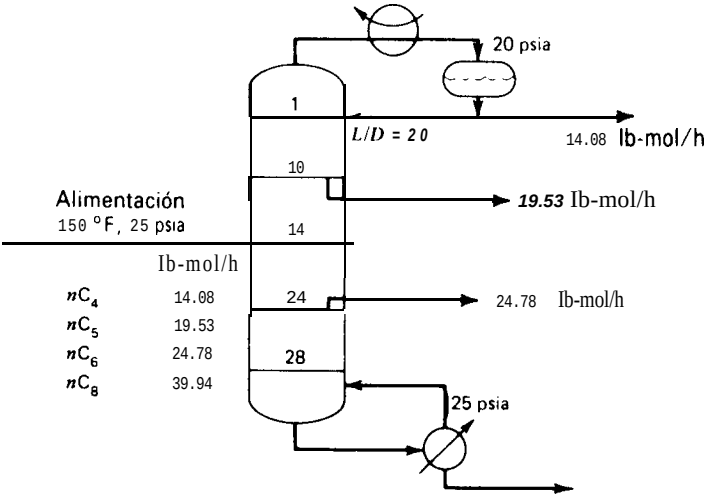
15.27 Utilícese el método SC de Naphtali-Sandholm, con la correlación de Chao-Seader de las propiedades termodinámicas, para calcular composiciones de los productos, tem-



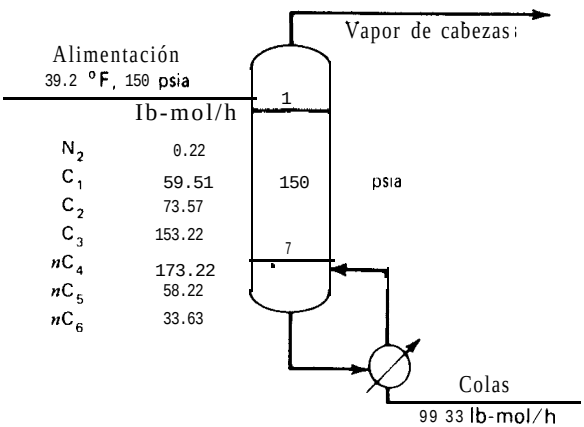
peraturas de las etapas, flujos y composiciones interetapas, servicio del ebullidor y servicio del condensador para las siguientes especificaciones de destilación.

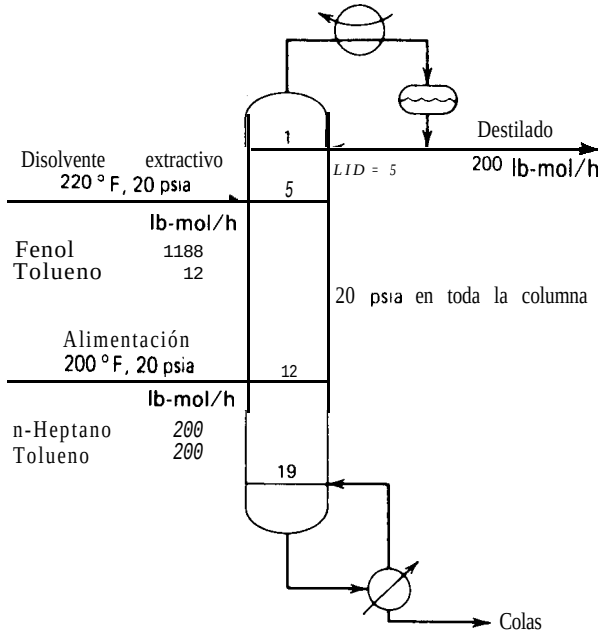
Compárense los resultados obtenidos con los dados en el *Chemical Engineers' Handbook,* quinta edición, pp. 13-32 a 13-35. ¿Por qué difieren las dos soluciones?

15.28 Calcúlense por el método SC de Naphtali-Sandholm, con la correlación de Chao-Seader para las propiedades termodinámicas, composiciones de los productos, temperaturas de las etapas, flujos y composiciones interetapas, servicio del ebullidor y servicio del condensador para las siguientes especificaciones de destilación, que representan un intento para la obtención de cuatro productos casi puros en una operación de destilación simple. El reflujo es un líquido saturado.



15.29 Calcúlense por el método SC de Naphtali-Sandholm, con la correlación de Chao-Seader para las propiedades termodinámicas, composiciones de los productos, tempera-

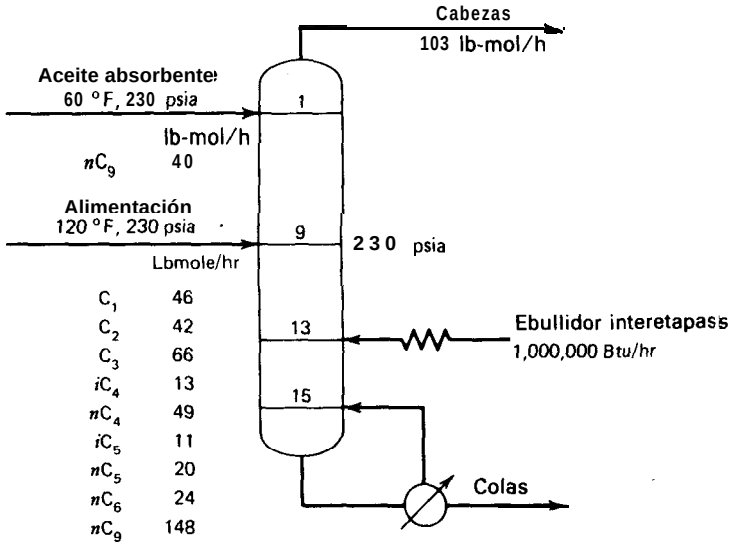




turas de las etapas, flujos y composiciones interetapas, y servicio del ebullidor para el desorbedor con ebullición que se representa en la figura.

15.30 Se va a proceder a la destilación extractiva con fenol de una mezcla de tolueno y *n*-heptano. A continuación se señalan las especificaciones propuestas. Utilícese el método SC de Naphtali-Sandholm, con la ecuación de Wilson para los coeficientes de actividad, para calcular las composiciones de los productos, temperaturas de las etapas, flujos y composiciones interetapas, y servicios del ebullidor y condensador. Las constantes para la ecuación de Wilson pueden determinarse directamente a partir de las constantes de van Laar A_{ij} del Ejemplo 5.5 mediante el cálculo de los coeficientes a dilución infinita a una temperatura conveniente (por ejemplo, 250°F), utilizando el método del Ejemplo 5.6 para obtener los valores de las constantes de Wilson Λ_{ij} y a partir de estos determinar los valores de $(\lambda_{ij} - A_{ij})$ según la Ec. (5-39). ¿Son estas especificaciones adecuadas si lo que se desea es obtener una pureza de heptano de al menos un 99% y un mínimo de 2,0 lbmol/h de heptano en el producto de tolueno? De no ser así, varíense la localización de las alimentaciones, el número de etapas y/o la relación de reflujo, y recalctílese el sistema hasta alcanzar el objetivo.

15.31 Calcúlense por el método SC de Naphtali-Sandholm, con la correlación de Chao-Seader para las propiedades termodinámicas, composiciones de los productos, temperaturas de las etapas, flujos y composiciones interetapas, y servicio del ebullidor para el absorbedor con ebullición que se representa a continuación. Repítanse los cálculos sin



el ebullidor interetapas y compárense los resultados obtenidos en ambos casos. ¿Compensa la utilización del ebullidor interetapas? ¿Debería considerarse un refrigerantee interetapas en la sección superior de la columna?

15.32 Una corriente de alimentación de líquido saturado a 125 psia de 200 lbmol/h tiene una composición del 5% en moles de iC_4, 20% de nC_4, 35% de iC_5 y 40% de nC_5. Esta alimentación va a ser sometida a destilación en una columna a 125 psia equipada con un condensador total y un ebullidor parcial. El destilado debe contener el 95% del nC_4 presente en la alimentación, y las colas el 95% del iC_5 presente en la alimentción. Utilícese el método SC de Naphtali-Sandholm, con la correlación de Chao-Seader para las propiedades termodinámicas, para determinar un diseño adecuado. La utilizaación de un número de etapas doble al número de etapas mímino proporcionado por la ecuación de estimación de Fenske en el Capítulo 12 debería ser razonable.

16

OPERACIONES DE CONTACTO CONTINUO DIFERENCIAL: ABSORCIÓN DE GASES

De una forma general, en las operaciones de transmisión de calor, deshumidificación, absorción, destilación y extracción intervienen dos resistencias de película. En el caso de existir contacto directo entre dos corrientes fluidas, como ocurre en columnas de relleno o de pulverización, el empleo de un valor global de la HTU simplifica grandemente los cálculos . . . la HTU global y la correspondiente altura de la columna no varían grandemente de un sistema a otro, como podría pensarse.

Allan P. Colburn, 1939

En este capítulo se estudia el diseño de sistemas de absorción de gases, de relleno, que operan en estado estacionario. Contrariamente a las columnas por etapas que se han considerado en los capítulos precedentes, los lechos de relleno son dispositivos de contacto continuo que no poseen etapas fkicamente distinguibles. Sin embargo, se han heredado diferentes datos y procedimientos de diseño relacionados con la aplicación de las ecuaciones de contactores por etapas a estos dispositivos que intrínsecamente no operan por etapas. Conceptos tales como la HETP (Altura Equivalente a un Plato Teórico), HTU (Altura de una Unidad de Transferencia),

NTP (Número de Platos Teóricos) y NTU (Número de Unidades de Transferencia) todavía se utilizan para caracterizar equipos de contacto continuo entre fases. Esto se debe a que los procesos por etapas se utilizaron y estudiaron antes que los lechos de relleno. No era, por tanto, ilógico para los primeros investigadores aplicar un cuerpo de doctrina ya existente para la descripción de un nuevo proceso, en vez de desarrollar tan sólo datos y correlaciones útiles. Este tratamiento del diseño por analogía retrasó el desarrollo de procedimientos rigurosos de cálculo para contactores continuos diferenciales durante muchos años y es un ejemplo de como el imperativo económico de una decisión es con frecuencia la causa de una decisión desafortunada.

En la actualidad se está efectuando una revisión seria de la absorción de gases y operaciones relacionadas, siendo de esperar que en los próximos años se disponga de procedimientos de diseño orientados según los principios básicos de las operaciones. Estos métodos han de estar basados en el uso de ordenadores, ya que la absorción está descrita por ecuaciones diferenciales que generalmente no son lineales. Quienes han iniciado el camino de los modernos métodos de diseño no se han enfrentado con la resolución de ecuaciones diferenciales y se han contentado con describir, por medio de etapas discretas (NTP, NTU), las complejas cuestiones que plantean los contactores continuos diferenciales.

En este capítulo se presenta con cierto detalle un tratamiento elemental de la transferencia de materia, seguido de sus aplicaciones a la absorción de gases, no teniendo en cuenta los balances de energía y restringiendo el estudio a la absorción de un solo componente.

La absorción es una operación en la que se transfiere materia desde una corriente gaseosa a otra líquida. Las dos corrientes pueden desplazarse en las direcciones axiales de flujo, sin dispersión axial, o con diferentes grados de retromezcla axial, siendo el caso límite el de un tanque perfectamente mezclado. En algunas aplicaciones las dos fases pueden estar en reposo.

La absorción constituye el fenómeno básico de numerosos equipos y procesos industriales.

(a) Evaporación desde tanques —un proceso generalmente no deseado.

(b) Absorbedores de pared mojada.

(c) Absorbedores de relleno -en contracorriente 0 corrientes paralelas.

(d) Absorbedores por etapas.

(e) Absorbedores con reacción química simultánea.

(f) Depuradores de goteo -columnas de relleno en las que descienden gotitas de líquido a través de una corriente gaseosa.

(g) Depuradores de Venturi.

Generalmente se conocen las corrientes de alimentación y en cambio las corrientes de producto deseadas se estiman a partir de otros requerimientos del proceso. Las leyes del equilibrio se utiliean para decidir si es posible o no utilizar una operación como absorción, o bien es preciso utilizar un procedimiento alternativo. Si los cálculos del equilibrio ponen de manifiesto las posibilidades de la operación, posteriormente las velocidades de flujo de calor, cantidad de movimiento y materia determinan los parámetros de diseño y el acercamiento del equilibrio que tiene lugar en el equipo.

En los contactores continuos la transferencia de materia de interfase tiene lugar por difusión, un proceso espontáneo pero lento. La velocidad de difusión se puede aumentar introduciendo turbulencia en las fases. Una cucharada de azúcar colocada en el fondo de un vaso de agua en reposo puede tardar varios días en disolverse, mientras que si se agita, se disolverá rápidamente debido a la difusión turbulenta o de remolino que, de forma aproximada, es unas mil veces superior a la difusión molecular.

Consideremos la Fig. 16.1, que representa el flujo de capa laminar de un líquido que circula sobre una superficie sólida que se disuelve lentamente. Supóngase que el modelo de flujo laminar está desarrollado en la región comprendida entre Z_o y Z_i, que constituye una subcapa laminar. Más allá de Z_i existe un modelo de flujo turbulento. La difusión molecular tiene lugar tanto en la región laminar como en la turbulenta, pero la última es predominante debido a la difusión de remolino. El caso límite corresponde a la difusión en un fluido estancado, es decir, cuando la velocidad es cero en cualquier parte del fluido, en cuyo caso solamente es importante la difusión molecular.

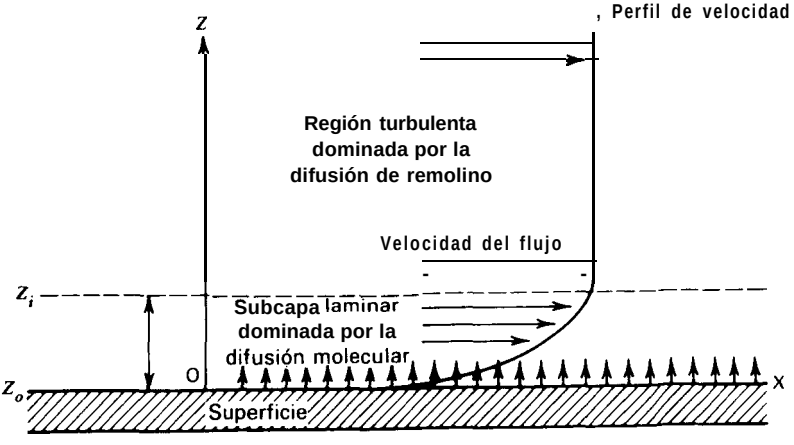


Figura 16.1 Transferencia difusional en un fluido que circula sobre una superficie que se disuelve lentamente.

En absorción, un gas se disuelve en un líquido en vez de ser una superficie sólida la que se disuelve en un líquido. El líquido puede estar como gotitas dispersas o como una película análoga a la que se representa en la Fig. 16.2. Puesto que las capas de gas y líquido tienen libertad para moverse, en la interfase se forman dos capas límite.

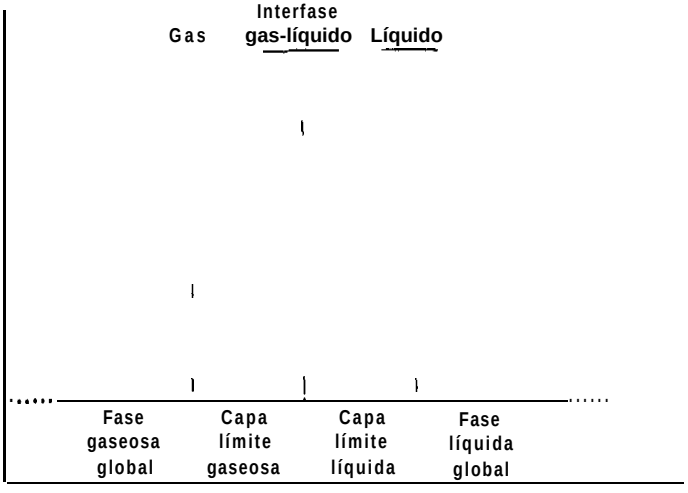


Figura 16.2 Transferencia difusional en un sistema de dos fases fluidas.

16.1 Difusión molecular

La ley de difusión de Fick,' que fue descubierta a finales del siglo XIX, establece que la difusión molecular es proporcional a la disminución del gradiente de concentración; es decir, para una mezcla gaseosa o líquida de dos componentes A y B, el vector densidad de flujo $\mathbf{J}_A$ de la especie A, con respecto a un observador que se desplazase con la velocidad media de la corriente, viene dado por

$$\mathbf{J}_A = -D_{AB}\nabla C_A \qquad \textbf{(16-1)}$$

La densidad de flujo N_A de la especie A, con respecto a un observador estacionario, es

$$\mathbf{N}_A = \mathbf{J}_A + x_A(\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B) = -D_{AB}\nabla C_A + x_A(\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B) \qquad \textbf{(16-2)}$$

En estas ecuaciones C_A es la concentración del componente A, D_{AB} es la difusividad de A en B, y x es la fracción molar. El segundo término de (16-2) tiene en cuenta el transporte debido al flujo global mientras que el primero corresponde al transporte difusiooal superpuesto al flujo global. La difusividad **es una propiedad** física

de la pareja de componentes A y B. En distintos manuales pueden encontrarse valores para numerosas mezclas binarias de gases en aire a 25°C y 1 atm (101,3 kPa). Las difusividades para otras mezclas gaseosas o líquidas son más raras y con frecuencia es preciso determinarlas experimentalmente, tal como se ilustra en el Ejemplo 16.1. En ausencia de datos experimentales, fas difusividades en gases a baja presión se pueden calcular por medio de la ecuación empírica de Fuller, Schettler y Giddings[2]

$$D_{BA} = D_{AB} = \frac{0.001\ T^{1.75}(1/M_A + 1/M_B)^{0.5}}{P\left[\left(\sum V_A\right)^{1/3} + \left(\sum V_B\right)^{1/3}\right]} \qquad (16\text{-}3)$$

En (16-3), (ΣV) es el volumen de difusión para moléculas simples que aparece en la Tabla 16.1. Para moléculas más complejas las contribuciones moleculares se pueden obtener sumando las contribuciones atómicas de la Tabla *16.2.*

Tabla 16.1 Volúmenes de difusión para moléculas sencillas, ΣV

H_2	7.07	c o	18.9
D_2	6.70	CO_2	26.9
He	2.88	N_2O	35.9
N_2	17.9	NH_3	14.9
O_2	16.6	H_2O	12.7
Air	20. 1	(CCl_2F_2)	114.8
Ar	16.1	(SF_6)	69.7
Kr	22.8	(Cl_2)	31.1
(Xe)	37.9	(Br_2)	67.2
		(SO_2)	41.1

'El paréntesis indica que el valor correspondiente está basado solamente en unos pocos datos.

Para disoluciones líquidas diluidas de un no electrolito A en un disolvente B se puede aplicar la ecuación empírica de Wilke y Chang[3]

$$D_{AB} = \frac{7.4 \times 10^{-8} T(\Psi_B M_B)^{0.5}}{\mu_B V_A^{0.6}} \qquad (16\text{-}4)$$

donde

D_{AB} = difusividad de A en B, cm^2/s
T = temperatura absoluta, °K
μ = viscosidad, cp
V_A = volumen molar del soluto en cm^3/mol, a su temperatura normal de ebullición

Ψ_B = parámetro de asociación para el disolvente ***B,*** cuyos valores están comprendidos desde 1,0 para disolventes no asociados hasta 2,6 para el agua, con valores de 1,9 para metano1 y 1,5 para etanol

M_A, M_B = pesos moleculares de los componentes ***A*** y ***B,*** respectivamente

P = presión absoluta, atm

Tabla 16.2 Volúmenes atómicos de difusión para utilizar el método de Fuller, Schettler y Giddings

Difusión atómica y estructural Incrementos de volumen, V			
C	16.5	(Cl)	19.5
H	1.98	(S)	17.0
O	5.48	Anillo aromático	−20.2
(N)[a]	5.69	Anillo heterocíclico	−20.2

[a]El paréntesis indica que el valor correspondiente está basado solamente en unos pocos puntos.

Fuente. E. N. Fuller, P. D. y J. C. Giddings, *Ind. Eng. Chem.*, 58 (5), 18 (1966).

Dos situaciones físicamente frecuentes a las que es aplicable (16-2) son:

1. Interdifusión equimolar, EMD, donde el número de moles de ***A*** que difunden en una dirección es igual al número de moles de ***B*** que difunden en la dirección opuesta; es decir, $\mathbf{N}_A = -\mathbf{N}_B$, y (16-2) se reduce a

$$\mathbf{N}_A = -D_{AB}\nabla C_A = -D_{AB}C\nabla x_A \tag{16-5}$$

2. Difusión unimolecular, UMD, de un componente ***A*** a través del componente ***B*** estancado; es decir, $-\mathbf{N}_B = 0$. Por tanto, (16-2) se reduce a

$$\mathbf{N}_A = -\frac{D_{AB}\nabla C_A}{1-x_A} - \frac{D_{AB}C\nabla x_A}{1-x_A} \tag{16-6}$$

que, cuando se aplica a través de una película que se extiende desde Z_1 hasta Z_2, se transforma en

$$\int_{Z_1}^{Z_2} \mathbf{N}_A dZ = -D_{AB}C \int_{x_{A_1}}^{x_{A_2}} \frac{dx_A}{(1-x_A)} \tag{16-7}$$

En disoluciones binarias diluidas, x_A es pequeño, $(1 - x_A) \approx 1$ y (16-5) y (16-6) son equivalentes. En este capítulo (16-5) y (16-6) se aplican solamente a geometrías planas, de forma que no se utilizará la notación vectorial. También se supondrá que

la densidad de flujo de difusión es proporcional al gradiente, eliminando así la posible confusión debido al signo menos en (16-5).

16.2 Evaporación en una capa gaseosa estancada

Para el caso de evaporación de un líquido puro en un gas, o para la condensación de un componente de un vapor en su propio líquido puro, la única resistencia a la difusión reside en la fase gaseosa puesto que no hay gradientes de concentración en el líquido puro. Un tubo de ensayo, un vaso de precipitados, un cilindro graduado, un tanque, **o** el mismo Gran Lago Salado, se vaciarían totalmente si el contenido de líquido no se reemplazase regularmente. Intuitivamente sabemos que una mancha de líquido se evapora más rápidamente si está extendida sobre una gran superficie, si la temperatura es elevada o si aventamos con aire, así como que el líquido contenido en un frasco tiende a evaporarse más rápidamente cuanto más cerca está la superficie del líquido con respecto a la parte superior del frasco.

La variación con la temperatura de la velocidad de evaporación depende de la naturaleza del liquido *A* y del gas *B* en el que difunde *A.* Un aumento de la temperatura provoca un aumento de la difusividad. Por otra parte, la concentración de componente *A* en la fase gaseosa en la interfase líquido-gas está determinada por la presión de vapor de *A,* que aumenta rápidamente con la temperatura, dando lugar a **una** mayor diferencia de concentración que favorece la difusión [véase (16-5)]. El movimiento de aire sobre la superficie del líquido induce difusión de remolino dando lugar a una más rápida evaporación debido a una mayor reducción del espesor de capa límite. Una barrera, tal como un gas estancado en el frasco, disminuye el gradiente de concentración y, por consiguiente, la velocidad de difusión. Algunos de estos principios básicos se ilustran a continuación mediante ejemplos.

Ejemplo 16.1 El recipiente abierto de la Fig. 16.3 se llena con benceno líquido hasta 0,5 cm del borde superior. Una brisa de aire a 25°C circula perpendicularmente a la abertura del recipiente, de forma que el vapor de benceno es arrastrado por convección una vez que ha difundido a través de la capa de aire de 0,5 cm en el recipiente. La presión total P es 101,3 kPa (1 atm), la presión de vapor P^s del benceno a 25°C es 13,3 kPa y su difusividad en aire a 25°C, multiplicada por la concentración total de gas, es $3{,}5 \times 10^{-7}$ mol-g/cm.s. Calcúlese la velocidad inicial de evaporación del benceno.

Solución. ***Se*** trata claramente de un caso de difusión de benceno gaseoso *A* a través de una capa estancada de aire B. La concentración de benceno en la superficie del líquido $Z_1 = 0$ puede estimarse a partir de la ley de Dalton

$$y_A = P^s_A/P = 13.3/101.3 = 0.132$$

Aplicando (16-7) y despreciando la acumulación de benceno en la capa de aire estancada en cl recipiente de forma que N_A es constante a lo largo de AZ,

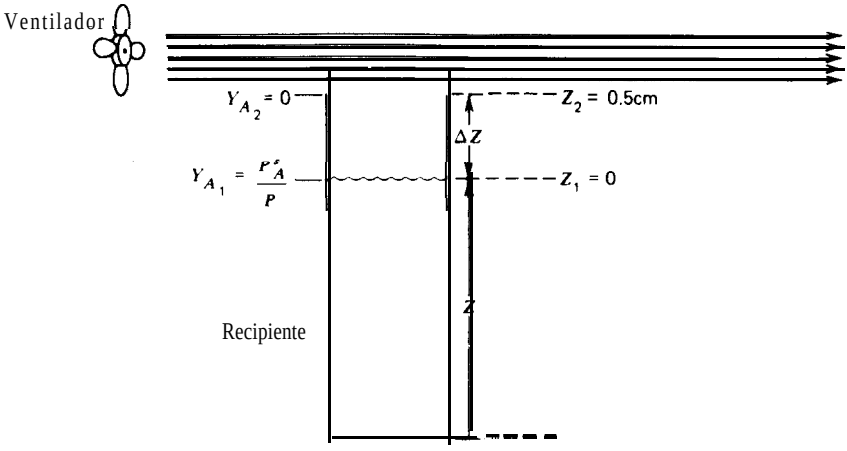


Figura 16.3 Evaporación de benceno desde un recipiente hacia el aire; un ventilador genera una corriente de aire de forma que la concentración de benceno A en la parte superior del recipiente es aproximadamente cero.

$$N_A \int_0^{0.5} dZ = -43.5 \times 10^{-7}) \int_{0.132}^{0} \frac{dy_A}{1 - y_A}$$

$$N_A(0.5) = 3.5 \times 10^{-7} \ln\left(\frac{1-0}{1-0.132}\right)$$

Por tanto

$$N_A = 9.91 \times 10^{-6} \text{ mol-g/s.cm}^2$$

□

Ejemplo 16.2 Un frasco lleno con una mezcla líquida equimolar de alcohol etílico y acetato de etilo se evapora a 0°C en aire tranquilo a 101 kPa (1 atm) de presión total. Suponiendo que se cumple la ley de Raoult, ¿cuál será la composición del líquido que queda cuando se ha evaporado la mitad del alcohol etílico original?

Se dispone de los siguientes datos

	Presión de vapor, kPa a 0 °C	*Difusividad en aire, m^2/s*
Acetato de etilo (AC)	*3.23*	6.45×10^{6}
Alcohol etílico (AL)	*1.62*	9.29×10^{-6}

Solución. Teniendo en cuenta las bajas presiones de vapor podemos considerar que cada componente se evapora independientemente a través de una capa estancada de aire. Por tanto, es aplicable (16-7) y, suponiendo que $(1 - y_{AL}) = (1 - y_{AC} \approx 1$, tendremos

$$N_{AL} \int_{Z_1}^{Z_2} dZ = -D_{AL} C \int_{y_{AL_1}}^{y_{AL_2}} dy_{AL} \qquad (A)$$

$$N_{AC} \int_{Z_1}^{Z_2} dZ = -D_{AC} C \int_{y_{AC_1}}^{y_{AC_2}} dy_{AC} \qquad (B)$$

Integrando (A) y (B) entre la superficie del líquido y un punto por encima de la superficie donde $Z = Z_2$, $y_{AL_2} = 0$, $y_{AC_2} = 0$, y dividiendo las ecuaciones que resultan, se obtiene

$$\frac{N_{AL}}{N_{AC}} = \left(\frac{D_{AL}}{D_{AC}}\right)\left(\frac{y_{AL_1}}{y_{AC_1}}\right) \qquad (C)$$

Las densidades de flujo N_{AL} y N_{AC} se pueden expresar en función de los moles de líquido en el frasco m_{AL} y m_{AC} así como del tiempo t,

$$N_{AL} = \frac{-dm_{AL}}{A dt} \qquad N_{AC} = \frac{-dm_{AC}}{A dt} \qquad (D)$$

donde A es el área de la superficie interfacial. Las concentraciones de la fase gaseosa están relacionadas con m_{AL} y m_{AC} por las leyes de Raoult y Dalton,

$$y_{AL_1} = \frac{p_{AL}}{P} = \frac{P^s_{AL}}{P}\left(\frac{m_{AL}}{m_{AL} + m_{AC}}\right) \qquad y_{AC_1} = \frac{p_{AC}}{P} = \frac{P^s_{AC}}{P}\left(\frac{m_{AC}}{m_{AC} + m_{AL}}\right) \qquad (E)$$

donde p_{AL} y p_{AC} son presiones parciales.

Substituyendo (D) y (E) en (C) e integrando se obtiene

$$\ln\left(\frac{m_{AL_2}}{m_{AL_1}}\right) = \left(\frac{P^s_{AL}}{P^s_{AC}}\right)\left(\frac{D_{AL}}{D_{AC}}\right)\ln\left(\frac{m_{AC_2}}{m_{AC_1}}\right) \qquad (F)$$

Para 100 moles de mezcla inicial de líquido, $m_{AL_1} = 50$ moles, $m_{AL_2} = 25$ moles y $m_{AC_1} = 50$ moles. Despejando m_{AC_2} a partir de (F) resulta un valor de 19,2. Por tanto,

$$x_{AL_2} = \frac{25}{(25 + 19.2)} = 0.57$$

$$x_{AC_2} = \frac{19.2}{(25 + 19.2)} = 0.43$$

□

16.3 Columnas de pared mojada y coeficientes de transferencia de materia

La Fig. 16.4 muestra una representación simplificada de una columna de pared mojada -generalmente un condensador tubular vertical modificado con una película de líquido absorbente que desciende por la pared interior del tubo- y una corrien-

te de gas que contiene el componente a absorber ascendiendo por el interior del tubo y contactando con el líquido descendente. Dispositivos relacionados, aunque más complejos, son el evaporador de película descendente (hablando en términos generales, una columna de destilación sin platos que opera con una relasión de evaporación muy alta) y el evaporador rotatorio, donde la película de líquido se adhiere a la pared interior de un frasco de fondo redondo que gira.

Si en el dispositivo de la Fig. 16.4 se aumenta la velocidad de flujo de gas, aparecen ondulaciones en la película de líquido descendente. Al aumentar aún más la velocidad de flujo del gas la película se rompe, se proyecta en la corriente gaseosa y es arrastrada. Para bajos flujos de gas, si no hay ondulaciones del líquido, el área interfacial a través de la cual transcurre la transferencia de materia es simplemente la superficie (medible) del líquido; por tanto, la columna de pared mojada puede utilizarse para estudios hidrodinámicos o de transferencia de materia. En el equipo comercial de absorción tanto el líquido como el vapor normalmente circulan con flujo turbulento y no se conoce el espesor efectivo de capa estancada ΔZ. En la práctica, por tanto, (16-2) se expresa en función de un coeficiente empírico de transferencia de materia (de película) que substituye a la difusividad y al espesor de película. Así, por definición,

$$N_A = k_y(y_A - y_{A_i}) \tag{16-8}$$

para la fase gaseosa, y

$$N_A = k_x(x_{A_i} - x_A) \tag{16-9}$$

para la fase líquida, donde

y_A = concentración global del gas

y_{A_i} = concentración de A en el gas en la interfase gas-líquido

x_A = concentración global del líquido

x_{A_i} = concentración de A en el líquido en la interfase líquido-gas.

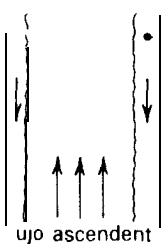


Figura 16.4 Columna de pared mojada

Para disoluciones diluidas o interdifusión equimolar, EMD. se puede integrar (16-5) con tal de que D_{AB} y Z no sean funciones de x_A, para obtener

$$N_A = \frac{D_{AB}C}{\Delta Z}(x_{A_1} - x_A) \tag{16-10}$$

Comparando (16-10) y (16-9)

$$k_x = \left(\frac{D_{AB}C}{\Delta Z}\right) \tag{16-11}$$

para la fase líquida, y a partir de (16-8) y (16-10)

$$k_y = \left(\frac{D_{AB}C}{\Delta Z}\right) \tag{16-12}$$

para la fase gaseosa.

Si en vez de EMD se trata de UMD, como en la absorción de gases de un solo componente a través de una película estancada, deben utilizarse (16-8) y (16-9) con (16-6) en vez de (16-5). Representando el coeficiente de transferencia de materia para UMD por k'_y, a partir de (16-6) y (16-8) para una mezcla gaseosa binaria de *A* y *B*, tendremos

$$N_A = k'_y(y_A - y_{A_1}) = \frac{D_{AB}C}{\Delta Z}\int_{y_{A_1}}^{y_A}\frac{dy_A}{(1 - y_A)}$$

Para convertir esta ecuación en una forma similar a (16-10) se substituye $dy_A = -dy_B$ y $(1 - y_B) = y_B$ y se integran entre y_B e y_{B_1} para obtener

$$N_A = k'_y(y_A - y_{A_1}) = \frac{D_{AB}C}{\Delta Z}\ln\frac{y_{B_1}}{y_B}$$

Teniendo en cuenta que

$$\frac{(y_{B_1} - y_B)}{(y_{A_1} - y_A)} = -1$$

y definiendo y_{BM}, la concentración media logarítmica del componente *B*, por

$$y_{BM} = \frac{y_{B_1} - y_B}{\ln (y_{B_1}/y_B)}$$

se obtiene como resultado final

$$N_A = k'_y(y_A - y_{A_1}) = \frac{D_{AB}C}{(\Delta Z)y_{BM}}(y_A - y_{A_1}) \tag{16-13}$$

Comparando (16-12) y (16-13) se observa que

$$k'_y = \frac{k_y}{y_{BM}} \tag{16-14}$$

Tal como se indica en las tres primeras filas de la Tabla 16.3, (16-8) y (16-9) pueden escribirse en función de fuerzas impulsoras de presión parcial $(p - p_i)$ o concentración (C; – C), designando los correspondientes coeficientes de transferencia de materia k_g y k_c, respectivamente, para el gas, y k_1 para el líquido, en función de una fuerza impulsora de concentración. En el fondo de la Tabla 16.3 se dan las relaciones entre k y k' para diferentes expresiones de transferencia de materia, donde P_{BM} es la media logarítmica de la presión parcial de B, ρ es la densidad del gas y

Tabla 16.3 Ecuaciones de definición de transferencia de materia basadas en disoluciones diluidas o difusión equimolar[a]

Debido a que generalmente no se conocen ni se pueden medir las composiciones de la interfase, se aplican estas ecuaciones.	$N_A = k_g(p_A - p_{A_i})$, (gas) $N_A = k_l(C_{A_i} - C_A)$, (líquido) $N_A = k_C(C_A - C_{A_i})$, (gas) $N_A = k_y(y_A - y_{A_i})$, (gas) $N_A = k_x(x_{A_i} - x_A)$, (líquido)
En vez de esto, mediante una ecuación de equilibrio (p.e., la ley de Henry) se utilizan estas ecuaciones en función de composiciones de equilibrio imaginarias pero calculables [b]	$N_A = K_G(p_A - p^*_A)$ donde $p^*_A = HC_A$ (C_A en la masa global de líquido) $N_A = K_L(C^*_A - C_A)$ donde $C^*_A = \frac{1}{H} p_A$ $N_A = K_y(y_A - Y^*_A)$ donde $y^*_A = H'x_A$ $N_A = K_x(x^*_A - x_A)$ donde $x^*_A = \frac{y_A}{H'}$

Equivalencias entre los coeficientes de transferencia de materia UMD y EMD:

$$k_l C = k_l\left(\frac{\rho}{M}\right) = k_x = k'_x x_{BM} = k'_l x_{BM}\frac{\rho}{M} = k'_l x_{BM} C$$

$$k_g P = k_y = \frac{k_C P}{RT} = k_C C = k'_g P_{BM} = k'_y \frac{P_{BM}}{P} = k'_C \frac{P_{BM}}{RT} = k'_y y_{BM}$$

[a] Según A. S. Foust y colaboradores, *Principals of Unit Operations,* John Wiley & Sons, New York, 1960, 171.

[b] Estos coeficientes se introducen en la Sección 16.5

Mes el peso molecular medio. Estas relaciones solamente son válidas para sistemas binarios isotérmicos donde se puede utilizar la ecuación de estado $C = P/RT$ para la fase gaseosa.

También es posible utilizar relaciones molares (o de masa) como fuerzas impulsoras en vez de fracciones molares con tal de que los coeficientes de transferencia de materia estén en las unidades correspondientes. De una forma aproximada, los coeficientes de transferencia de materia basados en relaciones molares están relacionados con k_c por

$$k_Y = \frac{k_C P y_{B_1} \bar{y}_B}{RT} \qquad k'_Y = \frac{k'_C P y_{B_1} \bar{y}_B}{RT}$$

$$k_X = \frac{k_C \bar{\rho} x_{B_1} (\bar{x}_B)}{\bar{M}} \qquad k'_X = \frac{k'_C \bar{\rho} x_{B_1} \bar{x}_B}{\bar{M}}$$

En estas ecuaciones B_1 representa la concentración de salida y las rayas sobre x, y, ρ y M indican valores medios.[4]

El ejemplo que se presenta a continuación clarificará el método de cálculo de coeficientes individuales (de película) de transferencia de materia.

Ejemplo 16.3 Se han publicado los siguientes datos para la absorción de amoníaco a partir de una mezcla amoníaco-aire por medio de un ácido concentrado en una columna de pared mojada de 0,0146 m de diámetro interior y 0,827 m de longitud. En toda la columna la temperatura es 25°C y la presión 101,3 kPa.

Presión parcial de NH_3 en el gas a la entrada = 8,17 kPa
Presión parcial de NH_3 en el gas a la salida = 2,08 kPa
Flujo de aire, kmol/h = 0,260

La variación de la concentración del ácido a lo largo de la columna es despreciable y la presión parcial de equilibrio del amoníaco sobre el ácido se supone que es prácticamente nula. Calcúlense los coeficientes de transferencia de materia k_y, k'_y, k_g y k'_g de la Tabla 16.3.

Solución. Los kmol de amoníaco por hora que son absorbidos por el ácido =

$$\left(\frac{0.26 \text{ kmol de aire}}{\text{h}}\right)\left(\frac{8.17}{93.1} - \frac{2.08}{99.2}\right)\frac{\text{kmol } NH_3}{\text{kmol de aire}} = 1.74 \times 10^{-2}\ \frac{\text{kmol } NH_3}{\text{h}}$$

La densidad de flujo media de transferencia de materia, N_A, para el amoníaco, utilizando el área de la superficie interior de la columna como área de transferencia de materia es $(1,74 \times 10^{-2}\ \text{kmol/h})/[0,827(3,14)(0,0146)\ \text{m}^2] = 0,459\ (\text{kmol } NH_3/\text{h}\cdot\text{m}^2)$.

Puesto que se ha utilizado una densidad de flujo medio de masa es preciso, por consistencia, usar una fuerza impulsora media $(y_A - y_{A_i})_{\text{promedio}}$ para calcular el coeficiente de transferencia de materia. En la parte superior de la columna $(y_A - y_{A_i}) = 2,08/101,3 = 0,0205$; en el fondo, $(y_A - y_{A_i}) = 0,0807$. En ausencia de otra información se toma la media aritmética de la concentración de amoníaco que entra en la parte superior e inferior $= (y_A - y_{A_i})_{\text{promedio}} = 0.0506$.

Por tanto, a partir de (16-8)

$$y_A = N_A/(y_A \quad y_{A_i})_{\text{promedio}} = 0{,}459/0{,}0506 = 9{,}07 \frac{\text{kmol}}{\text{h·fracción molar·m}^2}$$

Cuando tanto la curva de equilibrio (representada por los valores de y_{A_i}) como la curva de operación (representada por los valores de y_A) son rectas a lo largo de un contactor en contracorriente, puede demostrarse que la fuerza impulsora correcta es realmente el valor medio logarítmico:

$$(y_A - y_{A_i})_{LM} = \frac{(y_A - y_{A_i})_b - (y_A - y_{A_i})_t}{\ln \dfrac{(y_A \quad y_{A_i})_b}{(y_A - y_{A_i})_t}}$$

donde los subíndices b y t se refieren al fondo y cima de la columna. Esta ecuación conduce a

$$(y_A - y_{A_i})_{\text{promedio}} = 0{,}0439 \text{ y } k_y = 10{,}45 \frac{\text{kmol}}{\text{h·fracción molar·m}^2}$$

Según la Tabla 16.3, puesto que la presión es 101,3 kPa = 1 atm, $k_g = k$, con tal de que las presiones parciales estén en atmósferas. Si se utilizan pascales, es necesario un factor de conversión. Puesto que $y_{BM} = (0{,}9795 - 0{,}9193)/\ln(0{,}9795/0{,}9193) = 0{,}949$, a 1 atm, según la Tabla 16.3, $k'_y = k_y/y_{BM} = 10{,}45/0{,}949 = 11{,}01$ kmol/h·fracción molar·m^2.

Los coeficientes de transferencia de materia se determinan experimentalmente por métodos como el utilizado en este ejemplo. Después deben de correlacionarse con las propiedades físicas del sistema, la geometría del equipo y las condiciones de flujo cuando han de utilizarse de una forma general. Más adelante en este capítulo se presentan ejemplos de tales correlaciones.

□

En general, las ecuaciones de difusión molecular desarrolladas y aplicadas en los Ejemplos 16.1 y 16.2 no son útiles para el diseño ingenieril debido a que es preciso conocer las concentraciones de interfase y la distancia, AZ, a través de la cual tiene lugar la difusión molecular. Los coeficientes empíricos (de película), k_x y k_y, definidos por (16-8) y (16-9) no precisan conocer AZ, pero sí en cambio las concentraciones de interfase y_{A_i} y x_{A_i}, que, en general, solamente se conocen en condiciones límite de disoluciones diluidas o de fluidos puros. Otra dificultad consiste en que la densidad de flujo de materia, N_A, los moles por unidad de tiempo y de área interfacial, no es fácilmente aplicable a columnas de relleno debido a que el área interfacial no es conocida.

Aún cuando por sí mismas no son de utilidad directa, las ecuaciones de difusión molecular proporcionan Una valiosa información acerca de los mecanismos por los que transcurren los procesos de transferencia de materia y son dc utilidad para correlación.

16.4 Columnas de relleno

El sistema más frecuente de absorción de gases es una columna de relleno que opera en contracorriente, como en la Fig. 16.5(a), donde las corrientes están esencialmente no mezcladas y predominan condiciones de flujo de tapón. El gas que contiene el componente a absorber se introduce por el fondo de un tubo vertical relleno con un material inerte. El líquido absorbente se introduce por la parte superior de la columna y desciende por gravedad a través del relleno inerte.

Tal como se ha indicado en el Capítulo 1, el flujo en contracorriente es generalmente el esquema de flujo más deseable en un contactor de dos fases, debido a que da lugar a la mayor fuerza impulsora para la transferencia de materia. Sin embargo, hay sistemas para los que pueden ser más deseables los absorbedores de flujo en corrientes paralelas de la Fig. 16.5(b).

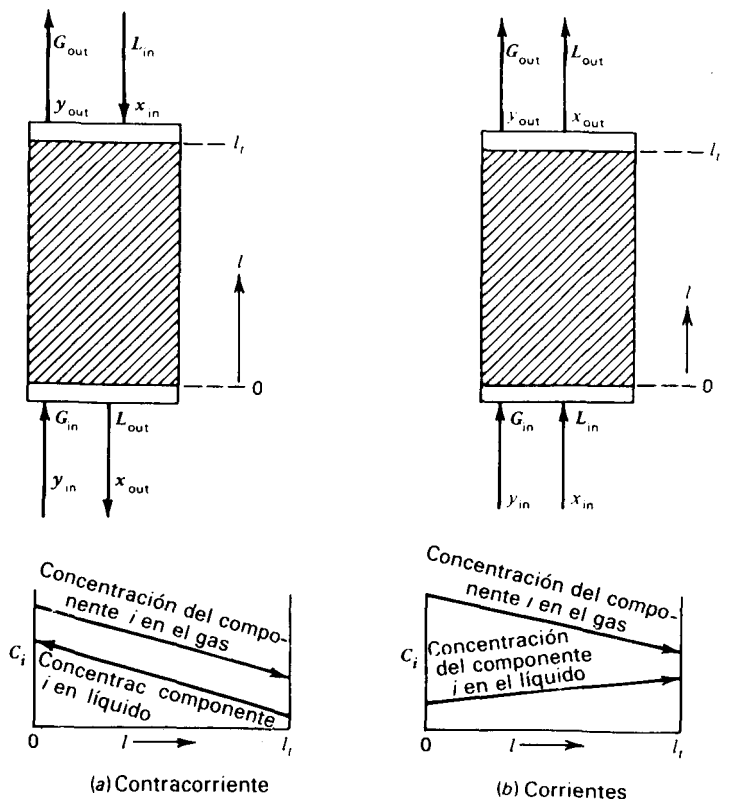


Figura 16.5 Esquemas de flujo en contracorriente y en corrientes paralelas para absorbedores de relleno. (*a*) Contracorriente. (b) Corrientes paralelas.

El modus operandi, tanto ideal como esperado, de un contactor gas-líquido es aquél en el que la fase continua es el gas y la fase dispersa es el líquido absorbente. Si la velocidad de flujo y otras condiciones son tales que la fase líquida se hace continua y la fase gaseosa se hace dispersa, se consigue una condición muy ineficaz e impredecible que recibe el nombre de inundación.

La inundación es prácticamente imposible de conseguir en el flujo en corrientes paralelas, pero muy fácilmente obtenible en un absorbedor en contracorriente. Los absorbedores en corrientes paralelas también requieren una menor caída de presión a través del relleno para flujos equivalentes, y las velocidades de flujo que se requieren para el líquido absorbente son generalmente menores en un absorbedor en corrientes paralelas. Además, si se elige un líquido absorbente tal que ocurra una reacción química entre las fases líquida y gaseosa, se pueden ajustar las condiciones de tal forma que se puede mantener un gradiente de concentración constante por unidad de longitud del absorbedor en una configuración en corrientes paralelas. Todas estas consideraciones apuntan a la necesidad de una cualificación cuidadosa de la regla aproximada, generalmente aceptada, de que los absorbedores en contracorriente son más eficaces para una aplicación dada.

16.5 Difusión a través de dos películas en serie

Para el caso general de transferencia de materia entre dos fases, pueden existir gradientes de concentración a cada lado de la interfase. Si las dos fases circulan con flujo turbulento, los gradientes de concentración solamente pueden ser significativos en las películas efectivas (subcapa laminar o regiones estancadas) a cada lado de la interfase. Por tanto, las películas limitan el proceso total de transferencia de materia. Esta situación se ilustra en la Fig. 16.6.

El límite entre la película estancada y la región turbulenta es en realidad una zona de transición; sin embargo, con la finalidad de aplicación práctica, resulta ventajoso considerar estas capas ficticias separadas por un límite nítido. En la mayor parte de las aplicaciones las distancias Z_l y Z_g no son magnitudes que se pueden medir; sin embargo, tal como se ha indicado antes, están comprendidas en los coeficientes de transferencia de materia definidos por (16-8) y (16-9). Para una velocidad de transferencia de materia dada, el coeficiente de transferencia de materia es tanto mayor cuanto menor es el espesor de la película.

Las composiciones de las respectivas fases en los bordes exteriores de las películas ficticias son esencialmente los correspondientes a las condiciones globales. Las composiciones x_i e y_i en el límite de la interfase se admite que están en equilibrio. Por ejemplo, según la ley de Henry, $y_i = H'x_i$.

En ausencia de reacciones químicas y para condiciones de estado estacionario, puesto que los moles se conservan, la velocidad de difusión a través de la película de la fase gaseosa tiene que ser igual a la difusión a través de la película de la fase

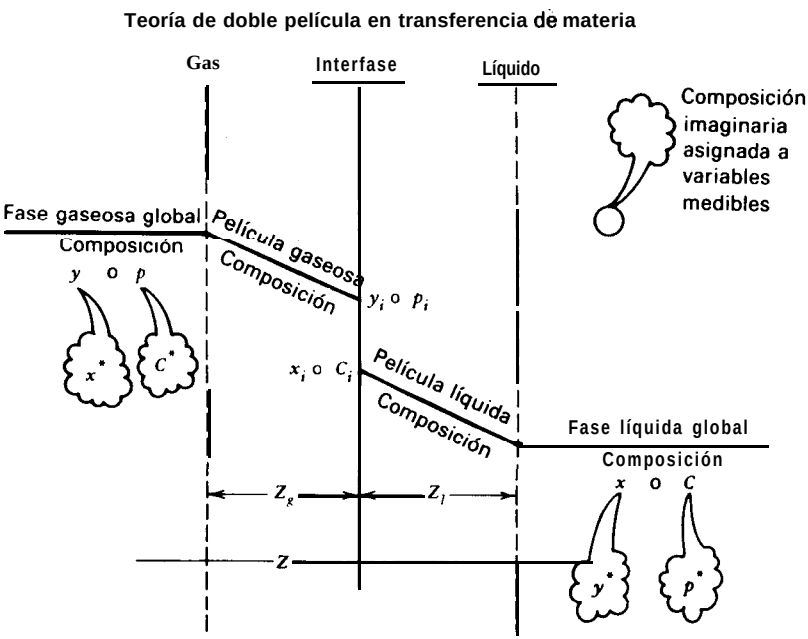


Figura 16.6 **Propiedades de interfase en función de propiedades globales.**

líquida. Aplicando (16-8) y (16-9) a este caso, e igualando las velocidades de difusión a cada lado de la interfase se obtiene el modelo de doble película de Whitman:

$$N_A = k_y(y_A - y_{A_i}) = k_x(x_{A_i} - x_A) \tag{16-16}$$

La dificultad de aplicar (16-16) a sistemas reales reside en el problema de determinar composiciones interfaciales. En general (x_i, y_i) representa la composición de fases en la interfase y, por tanto, está sobre la curva de equilibrio. Esto implica la suposición de que se alcanzan condiciones de equilibrio en la interfase, lo que se ha comprobado experimentalmente.

La aplicación de (16-16), suprimiendo el subíndice A, conduce a la ecuación de la pendiente de la línea AB de la Fig. 16.7

$$\frac{k_x}{k_y} = \frac{(y - y_i)}{(x_i - x)} \tag{16-17}$$

Esta pendiente determina las resistencias relativas de las dos fases a la transferencia de materia. La distancia AE es la fuerza impulsora $(y - y_i)$ de la fase gaseosa, mientras que AF es la fuerza impulsora $(x_i - x)$ de la fase líquida.

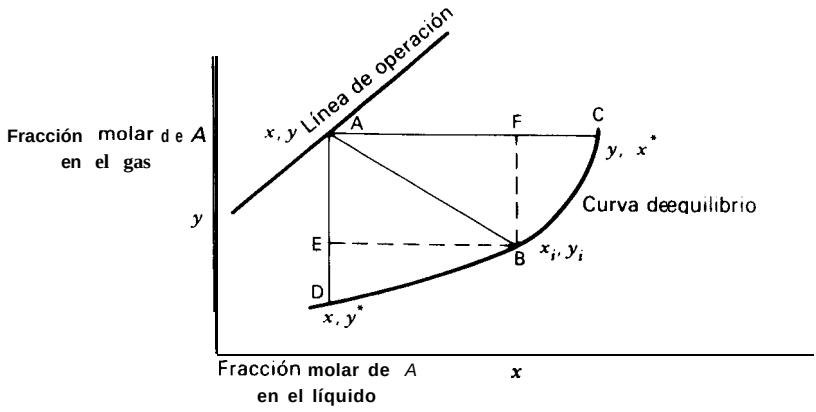


Figura 16.7 Torre de absorción en contracorriente.

Si la resistencia a la transferencia de materia en la fase gaseosa es muy baja, y, es aproximadamente igual a y. Por tanto, toda la resistencia a la transferencia de materia reside en la fase líquida. Esta situación es característica de la absorción de un gas muy ligeramente soluble en una fase líquida y se denomina ***proceso de resistencia controlante de la película líquida.*** Si la resistencia a la transferencia de materia en la fase líquida es muy baja, x, es aproximadamente igual a x. Esta situación es característica de procesos de absorción de gases muy solubles en líquidos ***y se*** conoce como ***proceso de resistencia controlante de la película gaseosa.*** Desde el punto de vista'ingenieril es importante conocer cuál de las resistencias de las fases es controlante. Si, por ejemplo, la fase líquida ofrece la mayor resistencia a la transferencia de materia, la capacidad del equipo puede aumentarse apreciablemente promoviendo turbulencia en la fase líquida.

Si las líneas de equilibrio y operación son rectas, como en la Fig. 16.8, de acuerdo con la geometría, la relación entre la resistencia de la fase gaseosa y la resistencia total a la transferencia de materia es

$$\frac{y - y_i}{Y - Y^*} = \frac{x^* - x_i}{x^* - x} \tag{16-18}$$

Es conveniente definir coeficientes globales de transferencia de materia K_y y K_x para las fases gaseosa y líquida, respectivamente, por

$$N = K_y(y - y^*) = K_x(x^* - x) \tag{16-19}$$

donde y^* es la composición del vapor en equilibrio con x y x^* es la composición del líquido en equilibrio con el vapor y.

Igualando (16-16), (16-17) y (16-19) se obtiene la siguiente relación entre los coeficientes globales de transferencia de materia $\mathbf{K}_y$ y los coeficientes individuales de transferencia de materia k_y y k_x.

$$\frac{1}{K_y} = \frac{(y - y^*)}{k_y(y - y_i)} \qquad (16\text{-}20)$$

$$= \frac{(y \quad y_i) + (y_i - y^*)}{k_y(y \quad y_i)}$$

$$= \frac{1}{k_y} + \frac{1}{k_x}\left(\frac{y^* - y_i}{x - x_i}\right) \qquad (16\text{-}21)$$

De igual forma se obtiene

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{k_y}\left(\frac{x^* - x_i}{y - y_i}\right) \qquad (16\text{-}22)$$

Sin embargo, $(y_i - y^*)/(x_i - x)$ es la pendiente de la curva de equilibrio H', que en la Fig. 16.8 es constante. Por tanto,

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{H'}{k_x} \qquad (16\text{-}23)$$

La relación* entre K_y, k_x y k_y puede obtenerse en forma análoga para dar

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{H'k_y} \qquad (16\text{-}24)$$

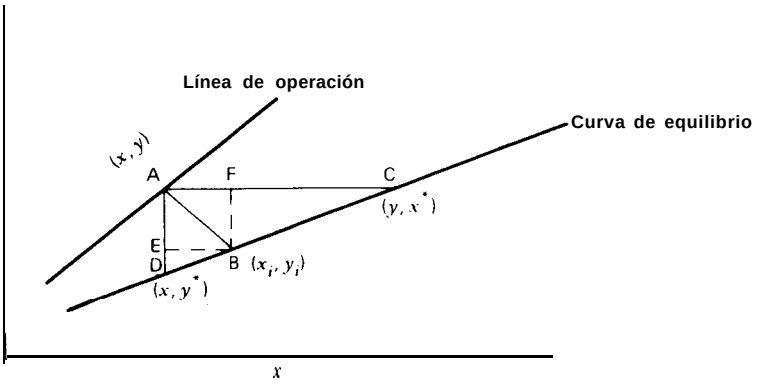


Figura 16.8 Caso de líneas de equilibrio y operación rectas.

• Las identidades $1/K_G = 1/k_g + H'/k_l$ y $1/K_L = 1/k_l + 1/H'k_g$ también son válidas por definición. En la práctica, los efectos de superficie, «las y otros fenómenos pueden complicar estas ecuaciones.

Si la relación de equilibrio no es recta, las Ecs. (16-23) y (16-24) no tienen justificación. Además, es preciso tener en cuenta que los coeficientes de transferencia de materia fueron todos definidos sobre la base de EMD o UMD en condiciones diluidas.

La Tabla 16.3 muestra algunas formas posibles de definiciones del coeficiente de transferencia de materia y las relaciones entre los coeficientes basados en EMD y UMD. Además de los coeficientes K_y y K_x, se pueden definir también los coeficientes K_y y K_x basados en relaciones molares [(Y − Y;) y $(X_i - X)$] como fuerzas impulsoras.

El Ejemplo 16.4 muestra como se pueden calcular coeficientes de transferencia de materia a partir de datos experimentales.

Ejemplo 16.4 En un punto de un absorbedor de amoníaco que utiliza agua como absorbente y opera a 101,3 kPa y 20°C, la fase gaseosa global contiene 10% de NH_3 en volumen.

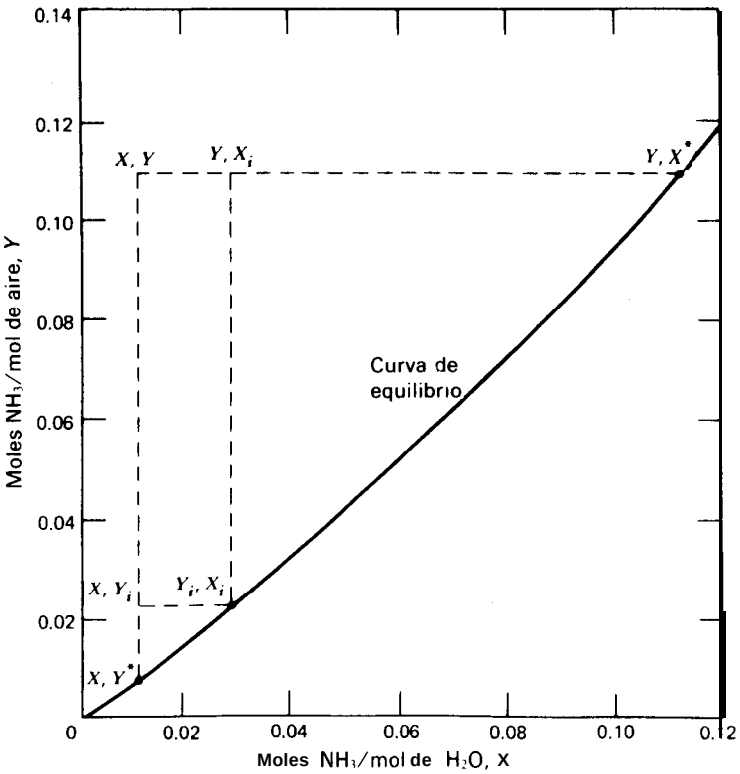


Figura 16.9 Curva de equilibrio para el Ejemplo 16.4

En la interfase la presión parcial de NH_3 es 2,26 kPa. La concentración de amoníaco en la masa de líquido es 1% en peso. La velocidad de absorción de amoníaco en este punto es 0.05 $kmol/h \cdot m^2$.

(a) A partir de esta información y la curva de equilibrio de la Fig. 16.9, calcúlese $X, Y, Y_i, X_i, X^*, Y^*, K_Y, K_X, k_Y$ y k_X.

(b) ¿Qué % de, la resistencia a la transferencia de materia hay en cada fase?

(c) Compruébese (16-23) para estos datos.

Solución. Utilizando relaciones molares se obtiene:

(a) X= (1/17)/(99/18) = 0,0107; Y = 10/90 = 0,111; Y, = (2,26)/(101 - 2,26) = 0,0229. x,, X* e Y* (a partir de la Fig. 16.9): X, = 0,03; X* = 0,114; Y* = 0,007. K_Y: $0,05 = K_Y(Y - Y^*) = K_Y(0,111 - 0,007)$; $K_Y = 0,48$ $kmol/h \cdot m^2 \cdot$relación molar de fuerza impulsora. K_X: $0,05 = K_X(X^* - X) = K_X(0,114 - 0,0107)$; $K_X = 0,484$ $kmol/h \cdot m^4 \cdot$relación molar de fuerza impulsora. k_Y: $0,05 = k_Y(Y - Y_i) = k_Y(0,111 - 0,0229)$; $k_Y = 0,568$ $kmol/h \cdot m^2 \cdot$relación molar de fuerza impulsora. k_X: $0,05 = k_X(X_i - X) = k_X(0,03 - 0,0107)$; $k_X = 2,59$ $kmol/h \cdot m^2 \cdot$relación molar de fuerza impulsora.

(b) A partir de la Fig. 16.9, basada en concentraciones de la fase gaseosa, el porcentaje de la resistencia de la fase gaseosa de la resistencia total a la transferencia de materia, según (16-18), es

$$100\frac{[Y - Y_i]}{[Y - Y^*]} = 100\frac{[0.111 - 0.0229]}{[0.111 - 0.0071]} = 84.7\%$$

Basándose en las concentraciones de la fase líquida, el resultado es

$$100\frac{[X^* - X_i]}{[X^* - X]} = 100\frac{[0.114 - 0.03]}{[0.114 - 0.0107]} = 81.3\%$$

La diferencia entre 84,7 y 81,3 es debida a la ligera curvatura de la línea de equilibrio de la Fig. 16.9.

(c) A partir de (16-23), puesto que $H' = (Y - Y^*)/(X_i - X) = (0,0229 - 0,007)/(0,03 - 0,0107) = 0,824$,

$$\frac{1}{K_Y} = \frac{1}{k_Y} + \frac{H'}{k_X} = \frac{1}{0.568} + \frac{0.824}{2.59} = 2.079$$

Por tanto, $K_Y \approx 0,481$, que concuerda con el valor calculado. Según se ha referido, todos los coeficientes de transferencia tienen las unidades de kmol por hora, por metro cuadrado y por relación molar de fuerza impulsora. En la bibliografía las fuerzas impulsoras se expresan generalmente en función de fracciones molares o presiones parciales. Es posible pasar de una a otra vía (16-15).

□

16.7 Modelos alternativos para transferencia de materia en sistemas gas-líquido

En la discusión precedente se ha utilizado un modelo muy sencillo del proceso de absorción: el modelo de película. Se han propuesto otros modelos más complicados para calcular y correlacionar coeficientes de transferencia de materia teniendo en cuenta las propiedades del fluido y los regímenes de flujo. A continuación se tratan brevemente los fundamentos y suposiciones para los modelos más importantes de transferencia de materia.

Teoría de película

La teoría ***de película,*** tal como se ha tratado anteriormente, supone que la dirección de la transferencia de materia es normal a la interfase y que la resistencia es debida a las películas estancadas de fluido situadas a ambos lados de la interfase. En consecuencia, el modelo[5,6] predice que k_l o k_g son proporcionales a $D^{1,0}$.

La evidencia experimental, que es resumida por Sherwood, Pigford y Wilke,[7] indica que los coeficientes de transferencia de materia son muy aproximadamente proporcionales a la raíz cuadrada de la difusividad molecular. Con todo, la teoría de película se utiliza en las ecuaciones de trabajo de este capítulo, ya que la representación física resulta sencilla y adecuada. En realidad, desde un punto de vista pragmático, es irrelevante cual sea el modelo utilizado para desarrollar una ecuación de trabajo basada en coeficientes empíricos de transferencia de materia o calor que, en última instancia, han de obtenerse a partir de datos experimentales.

Teoría de penetración

La teoría ***de penetración*** de Higbie[8] substituye el fluido estancado por remolinos, intermitentemente estáticos y móviles, que llegan a la interfase desde la corriente global, permanecen durante un cierto tiempo en la interfase (durante el cual tiene lugar la difusión molecular normal a la superficie) y abandonan la interfase Para mezclarse de nuevo con la masa global de fluido. Se supone que mientras los remolinos permanecen en la interfase están estáticos. La teoría de penetración predice que k_l o k_g son proporcionales a $D^{0,5}$.

Teoría de renovación superficial al azar

La teoría de penetración de Higbie fue modificada por Dankwerts,[9] quien supuso una distribución de tiempos de residencia para los remolinos activos en la interfase. Se obtiene la misma dependencia de los valores de k_l o k_g con la raíz cuadrada de la difusividad, como en la teoría de la penetración, pero desde el punto de vista teórico el modelo es mucho más correcto que el modelo de penetración.

Teoría de película-penetración

En 1958 Toor y Marcello[10] investigaron el efecto de eliminar la restricción del corto tiempo de residencia en la película, que es inherente a los modelos de penetración,

de forma que el modelo de película resultaría ser un caso límite del modelo de penetración. Como en cierto modo era de esperar, el modelo que resulta predice una dependencia de k_1 o k_g con respecto a la difusividad que va desde $D^{0.5}$ hasta $D^{1.0}$.

Teoría de capa límite

La teoría ***de capa hite'*** suprime la restricción de remolinos estacionarios en la interfase y la substituye por la suposición de que los remolinos se desplazan a lo largo de la interfase, teniendo lugar el transporte por difusión en la dirección normal a la interfase y por convección en la dirección a lo largo de la interfase. La teoría de capa límite para flujo laminar predice que k_1 y k_g son proporcionales a D^{2} ³

16.8 Coeficientes de capacidad para EMD y UMD en disoluciones diluidas

Los coeficientes globales de transferencia de materia ***K,*** y K_y tienen las unidades de (moles)/(tiempo-área interfacial-unidad de fracción molar de fuerza impulsora). En el caso de una columna de pared mojada el área interfacial es conocida. Sin embargo, para la mayor parte de los tipos de equipo de transferencia de materia no se puede determinar el área interfacial. Por tanto, es necesario definir una magnitud a, que es el área interfacial por unidad de volumen activo del equipo. Aun cuando pueden encontrarse relaciones separadas de a en los manuales y catálogos de las casas suministradoras, este parámetro está generalmente combinado con los coeficientes de transferencia de materia para definir los coeficientes de capacidad $(k_x a)$ y $(K_x a)$ para la fase líquida y $(K_y a)$ o $(k_y a)$ para la fase vapor, que entonces tienen las dimensiones de moles por unidad de tiempo por unidad de fuerza impulsora y por unidad de volumen activo del equipo. A continuación se considera la aplicación de estos coeficientes compuestos al diseño de torres de relleno.

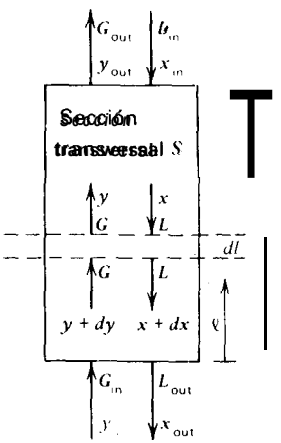


Figura 16.10 Torre **de** relleno con **flujo en** contracorriente

Consideremos la torre de relleno con flujo en contracorriente que se representa en la Fig. 16.10. Las composiciones y velocidades de flujo de las corrientes están definidas por

G = velocidad de flujo molar o de masa de la fase gaseosa
L = velocidad de flujo molar o de masa de la fase líquida
y = fracción molar o de masa del componente A en G
x = fracción molar o de masa del componente A en L

Un balance de materia para el componente A, que está siendo absorbido en una altura diferencial de la columna dl, conduce a

$$-d(Gy) = d(Lx) = Na\,Sdl \tag{16-25}$$

Introduciendo (16-19) en (16-25) y formando los coeficientes de transferencia de materia $K_x a$ y $K_y a$ se obtiene

$$\begin{aligned} d(Lx) &= (K_x a)(x^* - x)Sdl \\ -d(Gy) &= (K_y a)(y - y^*)Sdl \end{aligned} \tag{16-26}$$

Expresiones alternativas a (16-26) en función de concentraciones de interfase y los coeficientes individuales de película k_x y k_y se obtienen utilizando (16-16) en vez de (16-19) en combinación con (16-25). Así

$$\begin{aligned} d(Lx) &= (k_x a)(x_i - x)Sdl \\ -d(Gy) &= (k_y a)(y - y_i)Sdl \end{aligned} \tag{16-27}$$

De una forma general, (16-27) no es muy útil debido al problema de desconocimiento de las concentraciones de la interfase.

Un problema típico de absorción, destilación o extracción, consiste en determinar la altura total de relleno Ir necesaria para alcanzar una separación caracterizada por las variaciones de fracciones molares desde y_1 hasta y_2 (o desde XI hasta x_2). Reordenando (16-26) se obtiene

$$l_T = \int_0^{l_T} dl = \int_{x_1}^{x_2} \frac{d(Lx)}{(K_x a)S(x^* - x)} = \frac{L}{(K_x a)S} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{(x^* - x)} \tag{16-28}$$

$$l_T = \int_0^{l_T} dl = \int_{y_2}^{y_1} \frac{d(Gy)}{(K_y a)S(y - y^*)} = \frac{G}{(K_y a)S} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{(y - y^*)} \tag{16-29}$$

En (16-28) y (16-29), L y G son constantes en el caso de difusión equimolar, EMD, o disolución diluida, UMD; por tanto, pueden sacarse fuera del signo inte-

Tabla 16.4 Agrupaciones alternativas de coeficientes de transferencia de materia para absorción de gases

	Altura de una unidad de transferencia, HTU			Número de unidades de transferencia de materia, NTU		
Fuerza impulsora	Símbolo	Difusión EMD o difusión diluida UMD	Difusión UMD	Símbolo	Difusión EMD o difusión diluida UMD	Difusión UMD
1. $(y - y^*)$	H_{OG}	$\frac{G}{K_y aS}$	$\frac{G}{K'_y a(1-y)_{LM}S}$	N_{OG}	$\int \frac{dy}{(y-y^*)}$	$\int \frac{(1-y)_{LM}dy}{(1-y)(y-y^*)}$
2. $(p - p^*)$	H_{OG}	$\frac{G}{K_G aPS}$	$\frac{G}{K'_G a(1-y)_{LM}PS}$	N_{OG}	$\int \frac{dp}{(p-p^*)}$	$\int \frac{(1-p)_{LM}dp}{(1-p)(p-p^*)}$
3. $(Y - Y^*)$	H_{OG}	$\frac{G'}{K_Y aS}$	$\frac{G'}{K_Y aS}$	N_{OG}	$\int \frac{dY}{(Y-Y^*)}$	$\int \frac{dY}{(Y-Y^*)}$
4. $(y - y_i)$	H_G	$\frac{G}{k_y aS}$	$\frac{G}{k'_y a(1-y)_{LM}S}$	N_G	$\int \frac{dy}{(y-y_i)}$	$\int \frac{(1-y)_{LM}dy}{(1-y)(y-y_i)}$
5. $(p - p_i)$	H_G	$\frac{G}{k_g aS}$	$\frac{G}{k'_g a(1-p)_{LM}PS}$	N_G	$\int \frac{dp}{(p-p_i)}$	$\int \frac{(1-p)_{LM}dp}{(1-p)(p-p_i)}$
6. $(x^* - x)$	H_{OL}	$\frac{L}{K_x aS}$	$\frac{L}{K'_x a(1-x)_{LM}S}$	N_{OL}	$\int \frac{dx}{(x^*-x)}$	$\int \frac{(1-x)_{LM}dx}{(1-x)(x^*-x)}$
7. $(C^* - C)$	H_{OL}	$\frac{L}{K_L aS}$	$\frac{L}{K'_L a(1-C)_{LM}\rho S/M}$	N_{OL}	$\int \frac{dC}{(C^*-C)}$	$\int \frac{(1-C)_{LM}dx}{(1-C)(C^*-C)}$
8. $(X^* - X)$	H_{OL}	$\frac{L'}{K_X aS}$	$\frac{L'}{K_X aS}$	N_{OL}	$\int \frac{dX}{(X^*-X)}$	$\int \frac{dX}{(X^*-X)}$
9. $(x_i - x)$	H_L	$\frac{L}{k_x aS}$	$\frac{L}{k'_x a(1-x)_{LM}S}$	N_L	$\int \frac{dx}{(x_i-x)}$	$\int \frac{(1-x)_{LM}dx}{(1-x)(x_i-x)}$
10. $(C_i - C)$	H_L	$\frac{L}{k_L aS}$	$\frac{L}{k'_L a(1-C)_{LM}\rho S/M}$	N_L	$\int \frac{dC}{(C_i-C)}$	$\int \frac{(1-C)_{LM}dC}{(1-C)(C_i-C)}$

"Se puede hacer la substitución $K_y = K'_y y_{BLM}$ o su equivalente.

gral en estos casos. Esto permite formar las agrupaciones (L/K_xaS) y (G/K_yaS), que se indican en las líneas 1 y 6, columnas 2 y 3 de la Tabla 16.4, y que se representan, respectivamente, como H_{OL} y H_{OG} (o HTU), las alturas globales de las unidades de transferencia del líquido y del gas. Son funciones de las velocidades de flujo del gas y del líquido y de todos los factores físicos e hidrodinámicos que intervienen en la capacidad de un particular dispositivo para facilitar la transferencia de materia. H_{OL} y H_{OG} tienen las dimensiones de longitud (de columna): cuanto más eficaz es el equipo menor es la HTU.

Las integrales de (16-28) y (16-29) reciben el nombre, respectivamente, de ***número de unidades globales de transferencia de líquido y de gas*** N_{OL} ***y*** N_{OG} ***(o*** NTU), tal como se relacionan en la Tabla 16.4, filas 1 y 6, columnas 5 y 6. Las filas 9 y 4 de la Tabla 16.4 son expresiones análogas para las HTU y NTU derivadas de (16-27). Reciben el nombre, respectivamente, de ***altura de una unidad de transferencia de líquido (gas) y número de unidades de transferencia de líquido(gas).*** En la Tabla 16.4 también se incluyen expresiones en las que intervienen concentración, relación molar y presión parcial como fuerzas impulsoras.

Las NTU, lo mismo que el número de etapas de equilibrio en una columna de platos, son función de la separación deseada y del alejamiento del equilibrio termodinámico, como se pone de manifiesto por el numerador y el denominador de la integral. Las NTU representan la cantidad de contacto que se requiere para alcanzar un enriquecimiento de la fase dividida por la fuerza impulsora en dicha fase. Están íntimamente relacionadas con el número de etapas teóricas que se requieren para alcanzar una separación dada, y en la práctica ambas magnitudes tienen valores numéricos próximos. En el caso de que las líneas de operación y equilibrio sean rectas y paralelas son iguales.

Este método conceptualmente sencillo y elegante de tratar el diseño del equipo de transferencia de materia por contacto continuo y diferencial fue desarrollado inicialmente por Chilton y Colburn en 1930. Permite establecer la altura de una columna de relleno multiplicando un número relacionado con la capacidad de transferencia de materia del equipo, la HTU, por un número adimensional, el NTU, que está íntimamente relacionado con el número de etapas teóricas. Los valores de la HTU o de Ka han de obtenerse a partir de tabulaciones **bibliográficas,** datos experimentales o correlaciones. Es preciso tener un especial cuidado en **asegurarse** que el NTU adimensional utilizado es compatible con la particular HTU. Por ejemplo, en el ***Hundbook*** de Perry, quinta edición, págs. 18-43, se dan los coeficientes globales de absorción para absorción en agua de SO_2 desde aire como K_La mol-lb/h·ft^3. Por tanto, las correspondientes HTU y NTU se obtienen a partir de la fila 7 de la Tabla 16.4. En la pág. 18-45, de la misma referencia, se representa K_Ga para el sistema CO_2—NaOH—H_2O con dimensiones de libras-mol **por** hora por **pie** cúbico y por atmósfera, de forma que las expresiones para NTU y HTU deberán tomarse de la fila 2 de la Tabla 16.4. En general, siempre es más seguro tomar como refe-

rencia los datos y ecuaciones originales de donde se han obtenido los valores de $K_a y$ HTU; en caso contrario se pueden cometer errores de bulto.

Antes de desarrollar ecuaciones para el caso general de UMD se mencionarán brevemente las expresiones de HTU y NTU que se utilizan y en qué situación de diseño.

(a) Absorción de gases- Puesto que generalmente se opera en este caso con la composición del gas en equilibrio con el líquido (toda vez que las diferencias de concentración en la fase gaseosa son grandes y las diferencias de concentración en el líquido son pequeñas) N_{OG} y H_{OG} son las elecciones naturales. Sin embargo, con frecuencia se dispone de correlaciones de $K_L a$ para gases poco solubles.

(b) Stripping— Cuando se retira un gas absorbido de un líquido, los gradientes de concentración $(x - x^*)$ en la fase líquida son variables lógicas para utilizar, de forma que son más empleados los conceptos de H_{OL} y N_{OL}.

(c) Humidificación- La resistencia a la transferencia de materia está controlada por la fase gaseosa y pueden utilizarse expresiones de N_G y H_G ya que y_i se pueden obtener a partir de datos de presión de vapor.

(d) Extracción- Está restringida al uso del concepto de N_{OL} y H_{OL}.

(e) Destilación- Las unidades de transferencia se calculan más frecuentemente sobre la fase vapor.

Los siguientes ejemplos ponen de manifiesto cómo se pueden calcular HTU y NTU a partir de datos experimentales.

Ejemplo 16.5 Aire que contiene 1 ,6% en volumen de dióxido de azufre se desorbe con agua pura en una columna de relleno de 1,5 m^2 de sección transversal y 3 m de altura, a la presión de 1 atm. La velocidad de flujo total de gas es 0,062 kmol/s, la velocidad de flujo de líquido es 2,2 kmol/s y la concentración del gas a la salida es $y_T = 0,0004$. Para la temperatura de la columna la relación de equilibrio viene dada por $y^* = 40x$.

(a) ¿Cuál es el valor de L/L_{min}?

(b) Calcúlese N_{OG} para este sistema y compare su respuesta con el número de etapas teóricas que se requieren.

(c) Obténgase H_{OG} y la HETP.

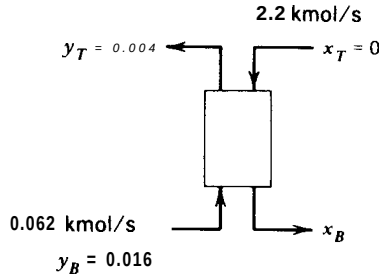
(d) Calcúlese $K_g a$.

Solución. Para estas bajas concentraciones $(1 - y) \approx 1$ y $P_{BM} = 1$ atm de forma que son aplicables las ecuaciones EMD (UMD para diluidas).

(a) Despreciando el transporte entre las fases de agua y aire, los kmol de S 0: absorbidos por segundo son:

$$(0.016)(0.062) - (0.004)(0.062)(0.984/0.996) = 0.000747 \text{ kmol/s}$$

La fracción molar de SO_2 en el agua a la salida es $x_B = 0{,}000747/2{,}2 = 0{,}00034$.



El flujo mínimo de agua L corresponde al **agua** que sale en equilibrio con el gas de entrada y se alcanza con una altura infinita de relleno. Por tanto, en el fondo de una torre infinita, $x_B^* = 0{,}016/40 = 0{,}0004$ y $L_{min} = 0{,}000747/0{,}0004 = 1{,}87$ kmol/s. Por tanto, $L/L_{min} = 2{,}2/1{,}87 = 1{,}18$. Una norma habitual es elegir la velocidad de flujo del líquido de tal forma que $L/L_{min} = 1{,}25$.

(b) Para obtener el número de unidades de transferencia se puede integrar gráficamente (16-29), tal como se ha hecho en el último ejemplo. Sin embargo, para este problema como el sistema es diluido en SO_2, tanto la relación de equilibrio como la de operación son rectas y (16-29) se pueden integrar analíticamente de la siguiente forma

$$N_{OG} = \int_{y_T}^{y_B} \frac{dy}{y - y^*} \qquad (A)$$

A partir de la Fig. 16. Il, $(y - y^*)$ viene dada por la relación lineal

$$(y - y^*) = (y - y_T)\left[\frac{(y - y^*)_B - (y - y^*)_T}{y_B - y_T}\right] + (y - y^*)_T \qquad (B)$$

Substituyendo (B) en (A) e integrando se obtiene

$$N_{OG} = \frac{y_B - y_T}{(y - y^*)_B - (y - y^*)_T}\left[\ln \frac{(y - y^*)_B}{(y - y^*)_T}\right] \qquad (C)$$

o bien

$$N_{OG} = \frac{y_B - y_T}{(y - y^*)_{LM}} \qquad (D)$$

Por tanto, utilizando (C)

$$N_{OG} = \frac{(0.016 - 0.004)}{[0.016 - (40)(0.000338)] - (0.004 - 0)} \ln \frac{[0.016 - (40)(0.000338)]}{(0.004 - 0)} = 3.8$$

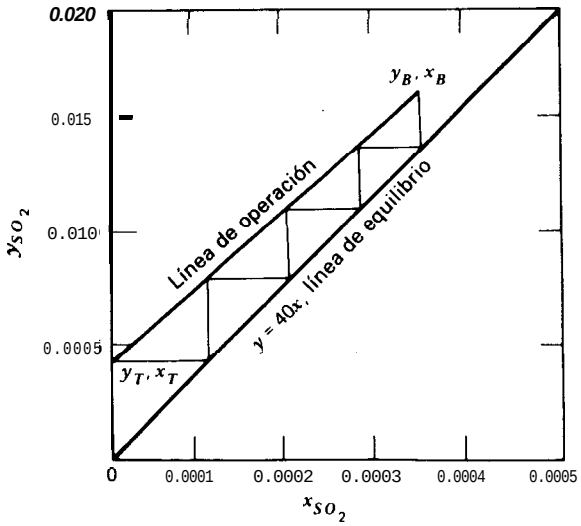


Figura 16.11 Solución del Ejemplo 16.5.

El número de etapas teóricas, tal como se obtienen por el método gráfico de McCabe-Thiele de la Fig. 16.11, es 3,8. En este Ejemplo las pendientes de las líneas de operación y equilibrio son suficientemente próximas (35,3 vs. 40) de forma que N_{OG} y el número de etapas teóricas son esencialmente iguales.

(c) HETP = 3,5 m/3,8 etapas = 0,92 m

$$H_{OG} = \frac{l_T}{N_{OG}} = \frac{3.5}{3.8} = 0.92 \text{ m}$$

Se observa que HETP y H_{OG} son también esencialmente iguales por la misma razón que N_{OG} y el número de etapas ideales son casi iguales.

(d) A partir de la Tabla 16.4

$$H_{OG} = \frac{G}{K_y a S} \qquad K_y a = \frac{0.062}{0.92(1.5)} = 0.0449 \frac{\text{kgmole}}{\text{m}^3 s(\Delta y)}$$

Esto también es igual a $K_G a$ puesto que $P = 1$ atm (si la presión está en Pascales, hay que dividir $K_y a$ por 101,3 kPa/atm).

□

16.9 Difusión UM en sistemas no diluidos

Para obtener las ecuaciones generales UMD en las columnas 4 y 7 de la Tabla 16.4

se toma $L' = L(1 - x)$ y $G' = G(1 - y)$, donde L' y G' son las velocidades de flujo constantes del líquido (disolvente) o gas (portador) inertes; por tanto,

$$d(Gy) = G'd\left(\frac{y}{1-y}\right) = G'\frac{dy}{(1-y)^2} = G\frac{dy}{(1-y)} \tag{16-30}$$

$$d(Lx) = L'd\left(\frac{x}{1-x}\right) = L'\frac{dx}{(1-x)^2} = L\frac{dx}{(1-x)} \tag{16-31}$$

Las ecuaciones (16-28) y (16-29) se transforman ahora en

$$l_T = \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{L}{K'_x aS}\right)\frac{dx}{(1-x)(x^*-x)} = \frac{L}{K'_x aS}\int_{x_1}^{x_2}\frac{dx}{(1-x)(x^*-x)} \tag{16-32}$$

$$l_T = \int_{y_2}^{y_1} \left(\frac{G}{K'_y aS}\right)\frac{dy}{(1-y)(y-y^*)} = \frac{G}{K'_y aS}\int_{y_2}^{y_1}\frac{dy}{(1-y)(y-y^*)} \tag{16-33}$$

donde los coeficientes de transferencia de materia se han representado con una comilla para indicar que se trata de difusión UM.

Si los numeradores y denominadores de (16-33) y (16-32) se multiplican por $(1 - y)_{LM}$ y $(1 - x)_{LM}$, respectivamente, donde $(1 - y)_{LM}$ es la media logarítmica de $(1 - y)$y $(1 - y^*)$, Y $(1 - x)_{LM}$ es la media logarítmica de $(1 - x)$ y $(1 - x^*)$, se obtienen las expresiones de las filas 6 y 1 de las columnas 4 y 7 de la Tabla 16.4.

$$l_T = \int_{x_1}^{x_2}\left[\frac{L}{K'_y a(1-x)_{LM}S}\frac{(1-x)_{LM}dx}{(1-x)(x^*-x)}\right] = \frac{L}{K'_x a(1-x)_{LM}S}\int_{x_1}^{x_2}\frac{(1-x)_{LM}dx}{(1-x)(x^*-x)} \tag{16-34}$$

$$l_T = \int_{y_2}^{y_1}\left[\frac{G}{K'_y a(1-y)_{LM}S}\frac{(1-y)_{LM}dy}{(1-y)(y-y^*)}\right] = \frac{G}{K'_y a(1-y)_{LM}S}\int_{y_2}^{y_1}\frac{(1-y)_{LM}dy}{(1-y)(y-y^*)} \tag{16-35}$$

En estas ecuaciones $K'_y(1 - y)_{LM}$ es igual a la K_y independiente de la concentración, y $K'_x(1 - x)_{LM}$ es igual a la K_x independiente de la concentración de acuerdo con las identidades de la Tabla 16.3. Si hay una absorción apreciable, G disminuirá desde el fondo a la cima del absorbedor. Sin embargo, los valores de Ka son también función de la velocidad de flujo (para muchos tipos de equipo $Ka \sim G^{0,8}$) de forma que la relación G/Ka es aproximadamente constante y las HTU agrupadas como $(L/K'_x a(1 - x)_{LM}S)$ y $(G/K'_y a(1 - y)_{LM}S)$ pueden con frecuencia sacarse fuera del signo integral sin cometer errores mayores que los inherentes a la medida experimental de Ka. Generalmente se utilizan valores medios de G, L y $(1 - y)_{LM}$.

Otro método consiste en dejar todos los términos de (16-34) o (16-35) bajo el signo integral y evaluar l_T por integración. En cualquier caso, para obtener los términos $(y - y^*)$ o $(x^* - x)$ es preciso que las líneas de operación y equilibrio estén es-

tablecidas. La curva de equilibrio se establece a partir de datos termodinámicos o de correlaciones. Para establecer la línea de operación, que no será recta si las disoluciones son concentradas, es preciso desarrollar las adecuadas ecuaciones del balance de materia. Con referencia a la Fig. 16.10, un balance global de materia a la parte superior del absorbedor conduce a

$$G + L_{in} = G_{out} + L \tag{16-36}$$

Análogamente, un balance a la parte superior del absorbedor para el componente que se absorbe, suponiendo que el absorbente es un líquido puro,

$$Gy = G_{out}y_{out} + Lx \tag{16-37}$$

Un balance de absorbente a la parte superior del absorbedor es

$$L_{in} = L(1-x) \tag{16-38}$$

Combinando (16-36), (16-37) y (16-38) para eliminar G y L se obtiene

$$y = \frac{G_{out}y_{out} + [L_{in}x/(1 \quad x)]}{G_{out} + [L_{in}x/(1 \quad x)]} \tag{16-39}$$

La ecuación (16-39) permite calcular la línea de operación y frente a x a partir del conocimiento exclusivo de las condiciones extremas.

Una aproximación más sencilla al problema de mezcla gaseosa o líquida concentrada consiste en linealizar la línea de operación expresando todas las concentraciones en relaciones molares y los flujos de gas y líquido en función de los inertes; es decir, $G' = (1 - y)G$, $L' = (1 - x)L$. Por tanto, en vez de (16-34) y (16-35) tendremos,

$$l_T = \int_{X_1}^{X_2} \left(\frac{L'}{K_X aS}\right)\left(\frac{dX}{X^* - X}\right) = \frac{L'}{K_X aS}\int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{(X^* - X)} \tag{16-40}$$

$$l_T = \int_{Y_2}^{Y_1} \left(\frac{G'}{K_Y aS}\right)\frac{dY}{(Y - Y^*)} = \frac{G'}{K_Y aS}\int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{(Y - Y^*)} \tag{16-41}$$

Este conjunto de ecuaciones es compatible con los coeficientes de transferencia de materia calculados en el Ejemplo 16.4 y que se relacionan en las filas 3 y 8 de la Tabla 16.4.

Ejemplo 16.6 Para separar el 95% del amoníaco de una corriente de aire que contiene 40% de amoníaco en volumen, se utilizan 488 lb-mol/h de una cierta disolución por cada 100 lb-mol/h de gas que entra, lo que supone un valor superior al mínimo necesario. **Los**

datos de equilibrio se dan en la Fig. 16.12. La presión es 1 atm y la temperatura 298°K. Calcúlese el número de unidades de transferencia por:

(a) La ecuación (16-35) utilizando una línea de operación curva determinada a partir de (16-39).

(b) La ecuación (16-41) utilizando relaciones molares.

Solución

(*a*) Se toma como base $L_{in} = 488$. Por tanto, $G = 100 - (40)(0,95) = 62$, e $y_{out} = (0,05)(40)/62 = 0,0323$. A partir de (1639) es posible construir la línea de operación curva de la Fig. 16.12. Por ejemplo, si $x = 0,04$

$$y = \frac{(62)(0.0323) + [(488)(0.04)/(1 - 0.04)]}{62 + [(488)(0.04)/(1 - 0.04)]} = 0.27$$

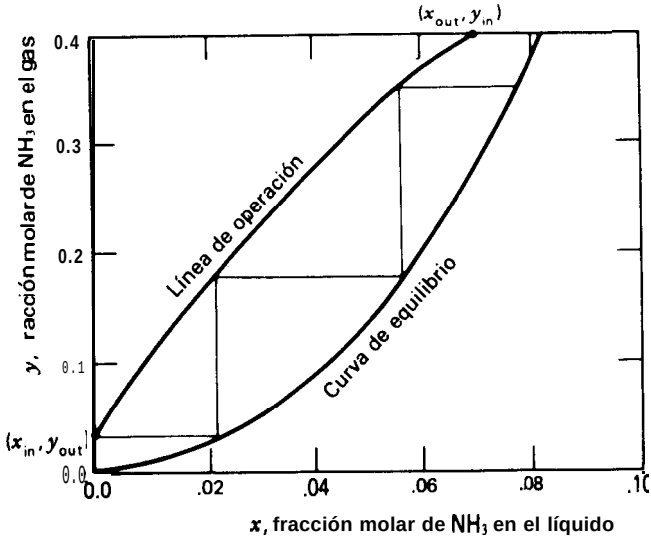


Figura 16.12 Curva de equilibrio para el sistema disolución amoniacal-aire; P = 1 atm; T = 298°K.

Ahora es posible calcular valores de y, y^*, $(1 - y)_{LM} = [(1 - y) - (1 - y^*)]/\ln [(1 - y)/(1 - y^*)]$, Y $(1 - y)_{LM}/(1 - y)(y - y^*)$ para utilizarlos en (16-35).

Obsérvese que $(1 - y) \approx (1 - y)_{LM}$, y con frecuencia estos dos términos se suprimen de las ecuaciones NTU, especialmente cuando y es pequeño.

La Fig. 16.13 es una representación gráfica de y frente a $(1 - y)_{LM}/[(1 - y)(y - y^*)]$ para determinar N_{OG}. La integral del segundo miembro de (16-35), entre $y = 0,4$ e $y = 0,0322$, es 3,44 = NOG. Esto es aproximadamente 1 más que el número de etapas teóricas, 2,8, según puede observarse en los escalones de la Fig. 16.12.

y	y^*	$(y - y^*)$	$(1 - y)$	$(1 - y)_{LM}$	$\frac{(1-y)_{LM}}{(1-y)(y-y^*)}$
0.03	0.002	0.028	*0.97*	*0.99*	36.47
0.05	0.005	0.045	0.95	0.97	22.68
0.10	0.01	0.09	0.90	0.94	11.60
0.15	0.025	0.125	0.85	0.91	8.56
0.20	0.04	0.16	0.80	0.89	6.95
0.25	0.08	0.17	0.75	0.85	6.66
0.30	0.12	0.18	0.70	0.82	6.51
0.35	0.17	0.18	0.65	0.73	6.24
0.40	0.26	0.14	0.60	0.67	7.97

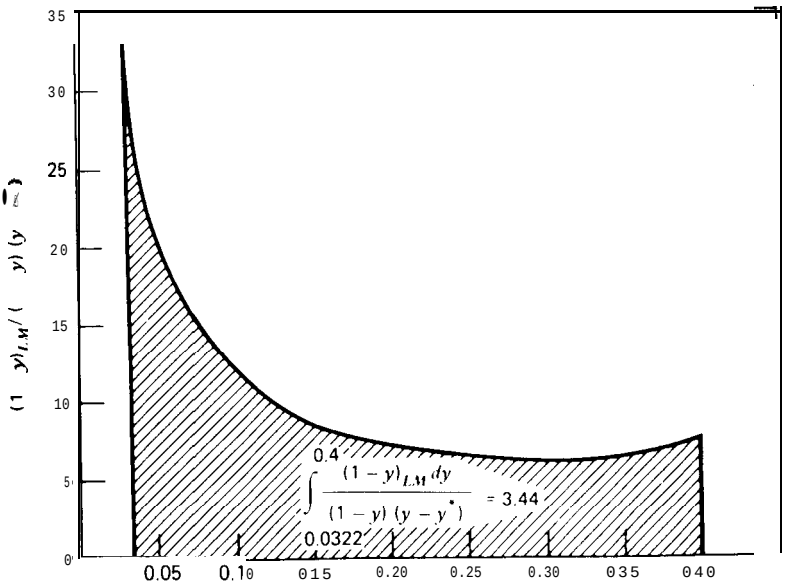


Figura 16.13 Solución a la Parte (a) del Ejemplo 16.6.

(b) Es sencillo obtener los valores de $Y = y/(1 - y)$, $Y^* = y^*/(1 - y^*)$, $(Y - Y^*)$ e $(Y - Y^*)^{-1}$.

La integración gráfica de la integral del segundo miembro de (16-41) se efectúa determinando el área bajo la curva de $(Y - Y^*)^{-1}$ frente a Y entre Y = 0,67 e Y = 0,033. El resultado es $N_{OG} = 3{,}46$.

Y	Y	y^*	Y^*	$(Y - Y^*)^{-1}$
0.03	0.03	0.002	0.002	34.48
0.05	0.053	0.005	0.005	30.83
0.1	0.111	0.01	0.010	9.9
0.15	0.176	0.025	0.026	6.66
0.20	0.250	0.04	0.042	4.8
0.25	0.333	0.08	0.087	4.06
0.30	0.43	0.12	0.136	3.40
0.35	0.54	0.17	0.205	2.98
0.40	0.67	0.26	0.310	2.78

Los apartados (a) y (b) deben predecir la misma altura de columna,

$$l_T = \left(\frac{G}{K'_y a(1-y)_{BM} S}\right)(3.44) = \frac{G'}{K_Y aS}(3.46)$$

Puesto que $K'_y(1-y)_{BM} = K_y$, y K_y está relacionado con K_Y por (16-15)

$$K_Y = K_y \bar{y}_B \frac{P}{RT} = K_y \bar{y}_B$$

tendremos

$$\frac{G(3.44)}{K_y aS} = \frac{G'(3.46)}{K_y \bar{y}_B aS}$$

Utilizando valores de la media aritmética para G e $\bar{y}_B$, tendremos

$$\frac{((100 + 62)/2)(3.44)}{K_y aS} = \frac{6W3.46)}{K_y aS(0.784)}$$

o bien

$$\frac{279}{K_y aS} = \frac{265}{K_y aS}$$

Considerando la exactitud de los métodos gráficos y la utilización de valores de la media aritmética para G e $\bar{y}_B$, la concordancia es aceptable.

□

16.10 Elección del relleno y cálculo del diámetro de la columna

Los ejemplos de las últimas secciones comprenden situaciones donde había de absorberse una especificada cantidad de gas. Entonces se especificó un flujo de líquido basado en un múltiplo de una saturación a la salida correspondiente al flujo mí-

nimo de líquido para un número infinito de unidades de transferencia. Por tanto, los flujos de gas y líquido estaban fijados y había que determinar NTU. La altura de la columna se podía obtener si se disponía de valores de HTU *o k* a partir de medidas experimentales o de correlaciones. Sin embargo, los valores de la HTU dependen del tipo de relleno y del diámetro de la columna. Por tanto, debemos especificar ahora el relleno a utilizar y calcular el diámetro de la columna **que se re**quiere para tratar los flujos de gas y de líquido. No se puede garantizar sin más que los valores de *L* y G obtenidos a partir de un balance de materia y relaciones de equilibrio puedan operar en un determinado equipo. Las columnas de relleno solamente se pueden acomodar a un restringido intervalo de valores de L/G. Con un flujo de gas de 500 $lb/h \cdot ft^2$ en un lecho de relleno de 30 pulgadas de diámetro, por ejemplo, un flujo de líquido superior a 50 000 lb/h puede dar lugar a inundación, mientras que un flujo de líquido inferior a 15 000 lb/h puede dar lugar a que una gran parte del relleno de la columna opere en seco, con la consiguiente pérdida de eficacia. También existen limitaciones con respecto a la caída de presión.

Todos los parámetros de flujo y el diámetro de la columna son función del tamaño y tipo de relleno. Hay tres tipos comunes de materiales de relleno: mallas,

Tabla 16.5 Comparación de rellenos de malla, anillos y monturas

Rellenos de malla
Menor HETP y, por tanto, más eficacia
Es imperativa una excelente distribución inicial del flujo de líquido
Mala redistribución del líquido
Coste elevado
Rellenos de anillos
Generalmente metálicos o de plástico
Más frecuentemente utilizados en destilación
Buen flujo descendente
Fáciles de mecanizar a partir de planchas metálicas
Los anillos Raschig tienden a provocar canalización
Bajo coste
Rellenos de monturas
Generalmente de cerámica o de plástico
Frecuentemente utilizados en absorción
Buena distribución del líquido
Buena resistencia a la corrosión
Frecuentes con fluidos acuosos corrosivos
Las monturas son las mejores para la redistribución de líquidos
Bajo coste

Tabla 16.6 Factores de relleno

Tipo de relleno	Material	Tamaño nominal de relleno, in.										
		1/4	3/8	1/2	5/8	3/4	1	1 1/4	1 1/2	2	3	3 1/2
Super Intalox	Cerámica	—	—	—	—	—	60	—	—	30	—	—
Super Intalox	Plástico	—	—	—	—	—	33	—	—	21	16	—
Monturas Intalox	Cerámica	725	330	200	—	145	98	—	52	40	22	—
Anillo Hy-Pak	Metal	—	—	—	—	—	42	—	—	18	15	—
Anillos Pall	Plástico	—	—	—	97	—	52	—	40	25	—	16
Anillos Pall	Metal	—	—	—	70	—	48	—	28	20	—	16
Monturas Berl	Cerámica	900[j]	—	240[f]	—	170[h]	110[h]	—	65[h]	45'	—	—
Anillos Raschig	Cerámica	1,600[b,i]	1,000[b,i]	580[c]	380[c]	255'	155[d]	125[e,i]	95'	65'	37[g,i]	—
Anillos Raschig, 1/32-in. de pared	Metal	700[j]	390[j]	300[j]	170	155	115[j]	—	—	—	—	—
Anillos Raschig, 1/16-in. de pared	Metal	—	—	410	290	220	137	110'	83	57	32'	—
Tellerettes	Plástico	—	—	—		—	40	—	—	20	—	—
Maspak	Plástico	—	—	—	—	—	—	—	—	32	20	—
Lessing exp.	Metal	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—
Partición cruzada	Cerámica	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70	—

[b] 1/16 pared [c] 3/32 pared [d] 1/8 pared [e] 3/16 pared [f] 1/4 pared [g] 3/8 pared

[h] Factores de relleno obtenidos en torres de 16 y 30 in. de diámetro interior. Extrapolado.

Fuente. J. S. Eckert, *Chem. Eng.*, *82* (8), *70-76* (1975).

anillos y monturas. Los anillos más frecuentes son anillos Raschig, anillos Pall y anillos Hy-Pack, y las monturas más frecuentes son las Berl y las Intalox. En la Tabla 16.5 se comparan rellenos de mallas, anillos y monturas.

Una vez que se ha seleccionado el tipo de relleno es necesario especificar un tamaño nominal, que no deberá ser superior a un octavo del diámetro de la columna con el fin de minimizar la canalización del líquido hacia la pared de la columna. Correspondiendo al tamaño nominal hay un factor de relleno F que caracteriza la capacidad de flujo. En la Tabla 16.6 se dan valores de F deducidos de datos experimentales tomados de Eckert" para diferentes tipos de relleno. Como puede observarse, cuanto mayor es el relleno menor es el factor F. En general. los flu-

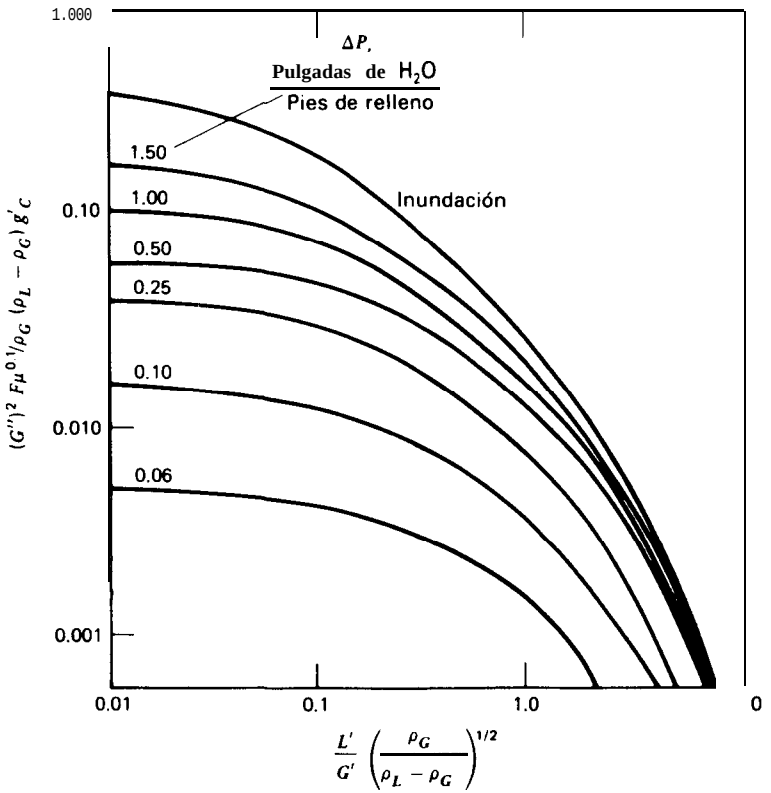


Figura 16.14 Correlación de Eckert para la caída de presión. (Adaptada de J. S. Eckert, *Chem. Eng.*, **82** (8), 70-76 (1975).)

jos de gas permitidos son inversamente proporcionales a la raíz cuadrada de los factores de relleno.

$$\frac{G_2}{G_1} = \left(\frac{F_1}{F_2}\right)^{0.5}$$

Esta ecuación se puede utilizar para aproximar el efecto del relleno sobre el diámetro de la columna o para predecir nuevas velocidades de flujo cuando se cambia el relleno.

En la Fig. 16.14 se presenta una correlación generalizada para lechos de relleno basada en el primitivo trabajo de Sherwood et al.[12] y modificada por Eckert." La caída de presión que aparece como un parámetro en la Fig. 16.14 es una variable clave en el diseño de columnas de relleno. Si ΔP es superior a aproximadamente 1,5 pulgadas de agua por pie de relleno, se alcanza la inundación. Por otra parte, un valor anormalmente bajo (inferior a 0,25 in/ft) significa mal contacto gas-líquido y posiblemente puntos secos en la columna.

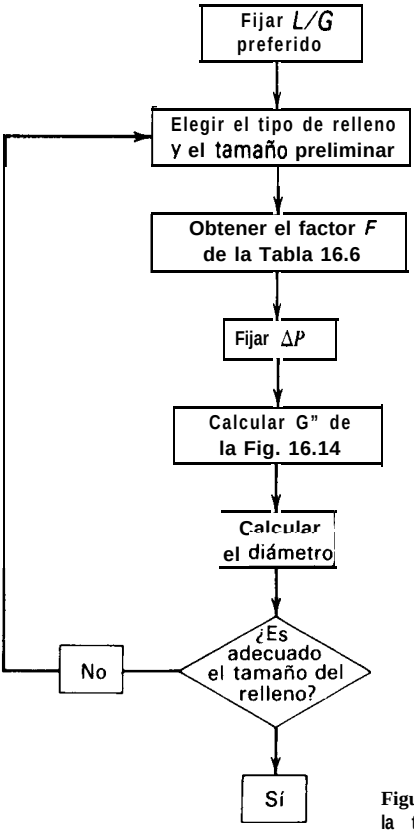


Figura 16.15 Algoritmo para el dimensionado de la torre.

Lo expuesto anteriormente sugiere que la selección del diámetro de la columna y del relleno se puede basar en la caída de presión y generalmente así se hace. La Fig. 16.15 muestra las etapas del cálculo. Se comienza con el valor de L/G obtenido a partir del balance de materia, se selecciona un tamaño preliminar del relleno y se obtiene F a partir de la Tabla 16.6. Después se decide sobre el valor de ΔP. Un valor razonable para absorbedores y desorbedores es 0,4 in/ft, que, tal como se muestra en la Fig. 16.16, corresponde a aproximadamente 60 a 70% de la capacidad (inundación).

A continuación, utilizando la Fig. 16.14 con L/G, F, las propiedades del fluido y ΔP fijadas, se lee la ordenada que es

$$\frac{(G'')^2 F \mu^{0.1}}{\rho_G(\rho_L - \rho_G) g_c}$$

y se calcula el área de la sección transversal de la columna a partir de G", siendo

G'' = flujo de gas, lb/h·ft^2 $\quad$ ρ_L = densidad del líquido, lb/ft^3

F = factor de relleno $\quad$ μ = viscosidad del líquido, cp

ρ_G = densidad del gas, lb/ft^3 $\quad$ g_c = constante gravitacional, 4,17 X 10^8 ft/h^2

A partir del área de la sección transversal de la columna se determina el parámetro final de diseño, el diámetro de la columna, puesto que G" se puede pasar a área de la sección transversal dividiendo por el valor de G obtenido por el balance de materia. Esto supone que L/G calculado por el balance de materia se puede obtener sobre la abscisa de la Fig. 16.14. En caso contrario habrá que cambiar la especificación del proceso o el absorbente si se desea que el equipo elegido siga siendo una columna de relleno. Si el diámetro de la columna es irracionalmente grande o pequeño, o inadecuado para el tamaño del relleno seleccionado (por ejemplo, relleno de 1 m en una columna de 3 m de diámetro), hay que repetir los cálculos de diseño.

Ejemplo 16.7 Elíjase un relleno y calcúlese el diámetro para la columna del Ejemplo 16.6. Supóngase que la disolución absorbente tiene las propiedades del agua.

Solución. Es preferible realizar los cálculos en el fondo de la columna, donde las velocidades de flujo son mayores

L = (488 lb-mol H_2O)(18) + (38 moles NH_3)(17) = 9 430 lb/h

G = (60 Ib-mol de aire)(29) + (40 lb-mol NH_3)(17) = 2 420 lb/h

ρ_G = 0,077 lb/ft^3 $\quad$ ρ_L = 63 lb/ft^3 $\quad$ μ = 2 cp

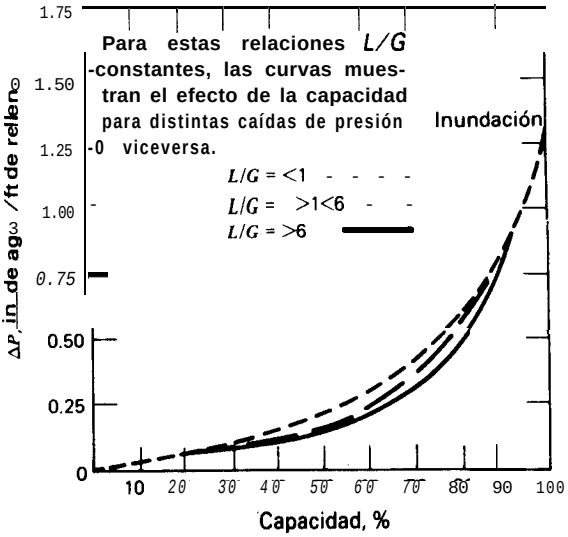


Figura 16.16 Relación entre la caída de presión-capacidad-flujo de operación permitido en lechos de relleno. [Adaptado de J. S. Eckert, *Chem. Eng.*, *82* (8), 70-76 (1975).]

Eligiendo monturas Intalox de 1,5 in. se encuentra en la Tabla 16.6 que F es 52. Para AP = 0,4 in. H_2O/ft y $L/G[\rho_G/(\rho_L - \rho_G)]^{1/2} = 0{,}14$, a partir de la Fig. 16.14, $(G'')^2 F\mu^{0,1}/\rho_G(\rho_L - \rho_G)g_c = 0{,}037$

$$G'' = \left[\frac{(0.037)(0.077)(63 - 0.077)(4.17 \times 10^8)}{(52)(2)^{0.1}}\right]^{1/2} = 1158 \frac{\text{lb}}{\text{h.ft}^2}$$

El diámetro es

$$\left[\frac{(2420/1158)4}{3.14\ \ 1}\right]^{1/2} = 1{,}63 \text{ ft}$$

La relación entre el diámetro de la columna y el diámetro del relleno es (1,63)(12)/1,5 = 13, que es satisfactoria.

c l

16.11 Predicción de coeficientes de capacidad de transferencia de materia

Anteriormente en este capítulo se ha visto como se pueden determinar experimentalmente los valores de los coeficientes globales de transferencia de materia y de la HTU. Este es el procedimiento preferido debido a que, tal como se muestra en la Fig. 16.17 según los datos de Eckert" para el sistema aire con 1% de CO_2—H_2O

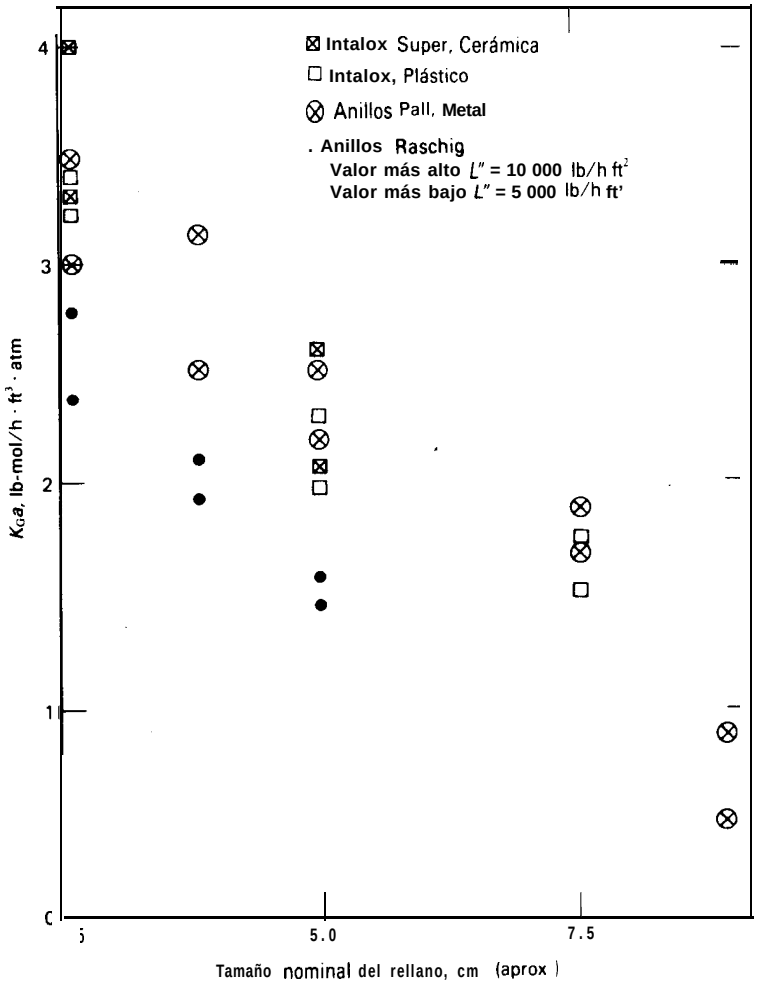


Figura 16.17 Coeficientes de transferencia de materia, K_Ga, para rellenos seleccionados. Sistema: CO_2-1%, NaOH-4%, 25% de conversión a CO_2-75°F. [Datos tomados de J. S. Eckert, *Chem. Eng., 82* (8),70-76 (1975).]

con 4% de NaOH y 25% de conversión a carbonato, para un flujo de gas dado de 500 $lb/h \cdot ft^2$ en una columna de 30 pulgadas de diámetro los valores de K_Ga dependen fuertemente del tipo y támaño del relleno, así como del flujo de líquido. Aunque la mayor parte del cuádruplo de variación que se observa se debe probablemente a variaciones de *a,* los pies cuadrados de interfase/pie cúbico, no es fácil separar las dos variables del producto K_Ga. Una vez que se ha determinado experi-

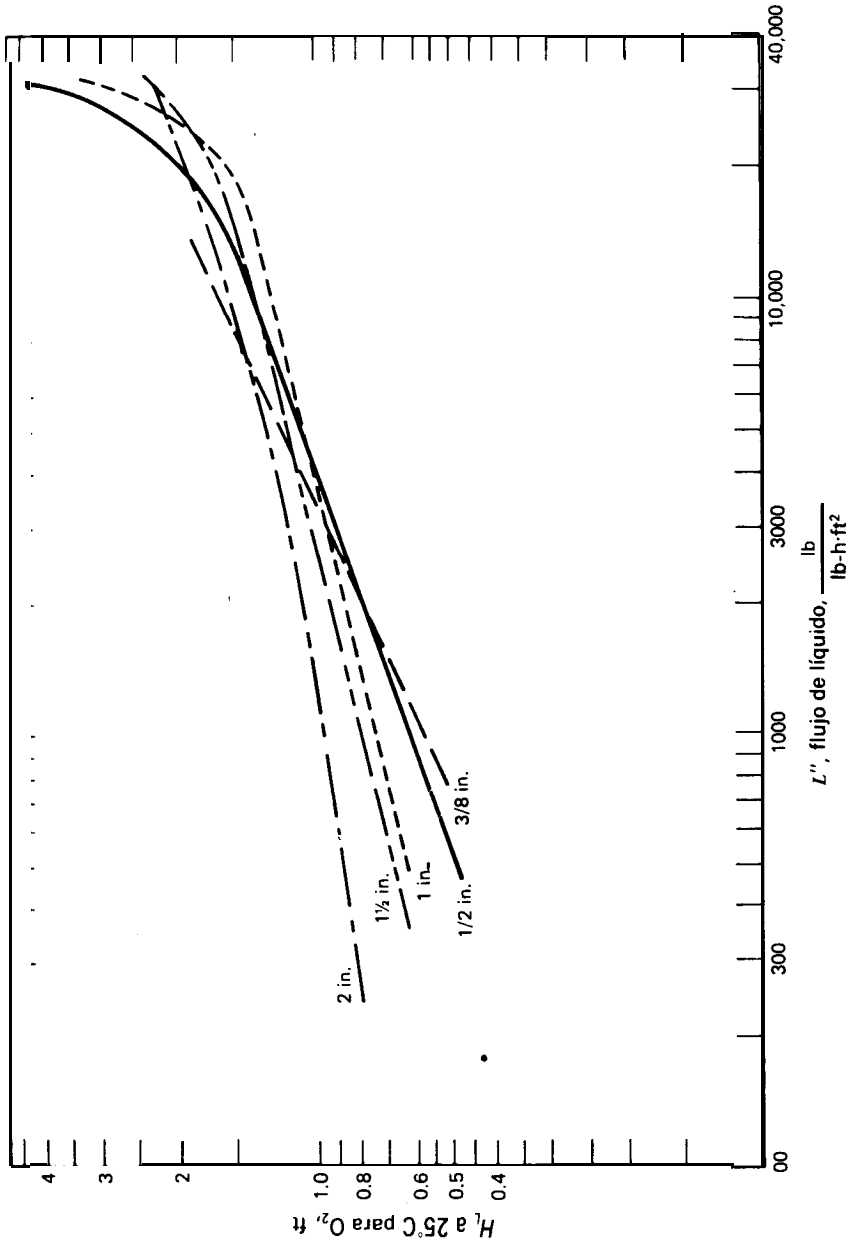


Figura 16.18. Valores de H_L para el sistema aire-O_2-H_2O y anillos Raschig. [Adaptada de T. K. Sherwood y F. A. L. Holloway, *Trans, AIChE,* **36**, 39-70 (1940).]

mentalmente un valor de $K_G a$ para un cierto sistema y relleno, se puede utilizar la Fig. 16.17 como primera aproximación para obtener valores de $K_G a$ para un tipo o tamaño de relleno diferente mediante un sencillo proceso de relación.

En ausencia de datos experimentales, los coeficientes globales de transferencia de materia para sistemas químicamente no reaccionantes pueden predecirse a partir de valores de los coeficientes individuales de película de transferencia de materia asociados con (16-23) o su análoga HTU.

$$H_{OG} = H_G + \left(\frac{H'G}{L}\right)H_L \tag{16-42}$$

que se obtiene substituyendo las definiciones de la Tabla 16-4 en (16-23).

Los coeficientes individuales de capacidad $k_y a$ y $k_x a$ se obtienen tradicionalmente por experimentos en los que una u otra de las resistencias de película es despreciable. En la absorción o desorción de gases muy insolubles, la resistencia de la fase gaseosa es despreciable y las medidas conducen directamente al valor de k_x. Las resistencias de la fase gaseosa se obtienen de una forma similar con medidas para gases muy solubles. Datos clásicos de este tipo comprenden los de Sherwood y Holloway,[13] que se muestran en la Fig. 16.18 como H_L para la desorción de CO_2, O_2 y H_2 desde agua por aire en una torre de 20 pulgadas de diámetro rellena con anillos Raschig o monturas Berl de cerámica, y los de Fellinger,[14] tal como se muestra para un relleno en la Fig. 16.19, como H_G (y H_{OG}) para la absorción de amoníaco desde aire con agua en una torre de 18 pulgadas de diámetro rellena con anillos o monturas Berl de cerámica. Estos datos, conjuntamente con los de muchos otros investigadores, fueron correlacionados empíricamente por Cornell, Knapp y Fair[15] con desviaciones medias absolutas de 9,7% y 23,2% para H_L y H_G, respecti-

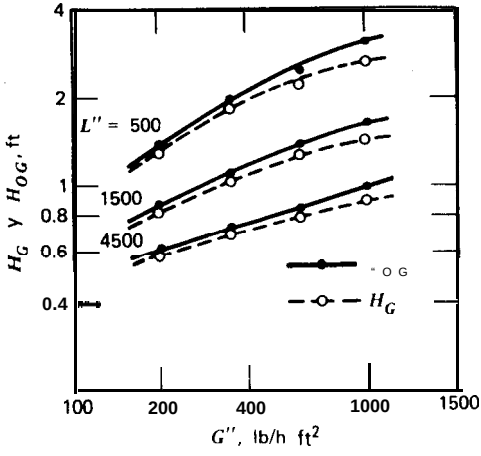


Figura **16.19** Valores de H_G y H_{OG} para el sistema aire-NH_3-H_2O y monturas Berl de 1,5 in. [Adaptada de L. Fellinger, *Chemical Engineers' Handbook, 3'* ed., editado por J. H. Perry, McGraw-Hill Book Co., Nueva York, 1950, p. 690.1

Los valores de H_G, en pies, se predicen a partir de

$$H_G = \frac{\Psi(Sc_G)^{0.5} D_T^{\frac{1}{2}} \left(\frac{l_T}{10}\right)^{1/3}}{(L'' f_1 f_2 f_3)^{m_1}} \qquad (16\text{-}46)$$

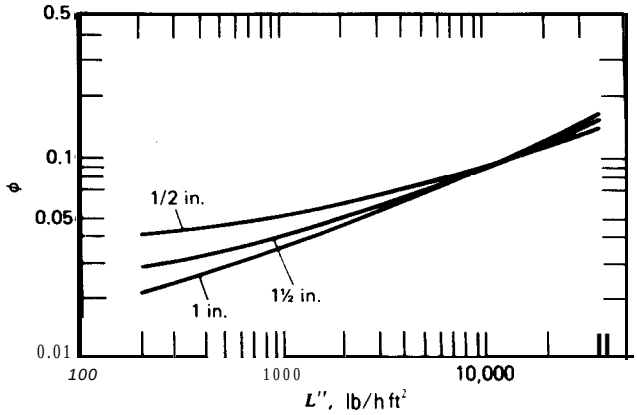


Figura 16.21 Correlación de H_L para diferentes **tamaños** de monturas **Berl. [Cornell** et al., *Chem. Eng. Progr.,* **56** (7), 68 **(1960).]**

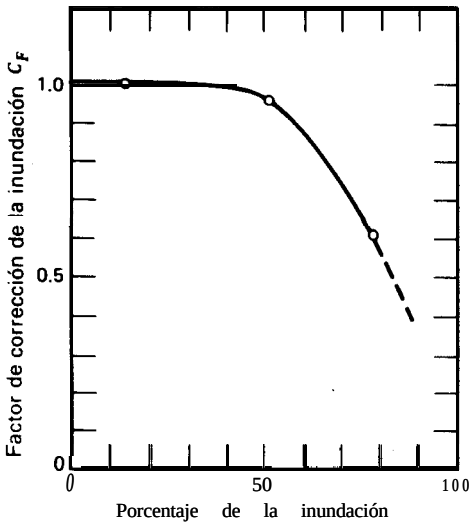


Figura 16.22 Factor de correlación de película de líquido para operación con un elevado porcentaje de inundación. [Cornell et al.. ***Chem.*** *Eng. Progr.*, 56 (7), 68 (1960).]

donde ψ depende del porcentaje de inundación tal como se muestra en las Figs. 16.23 y 16.24 para anillos Raschig y monturas Berl, respectivamente; D_T es el diámetro de la columna en pies; Ir es la altura de la columna en pies; L'' es la velocidad másica del líquido en lb/h·ft^2. Los factores f son correcciones de propiedad con referencia al agua pura a 20°C y vienen dados por

$$f_1 = \left(\frac{\mu_L}{2.42}\right)^{0.16} \tag{16-47}$$

donde μ_L es la viscosidad de la fase líquida en libras-mol por pie y hora

$$f_2 = \left(\frac{62.4}{\rho_L}\right)^{1.25} \tag{16-48}$$

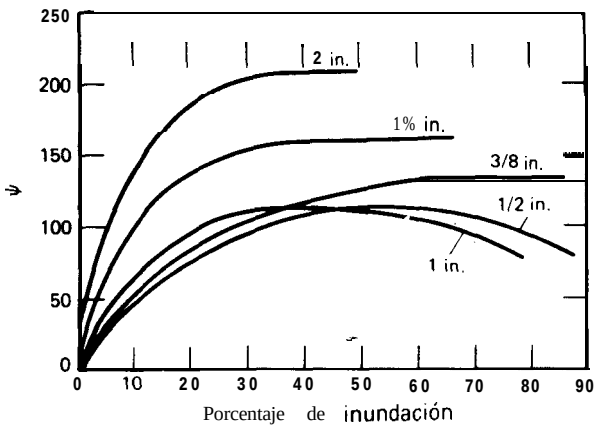


Figura 16.23 Correlación de H_G para anillos Raschig de diferentes tamaños. [Cornell et al., *Chem. Eng. Progr.. 56* (7), *68* (1960).]

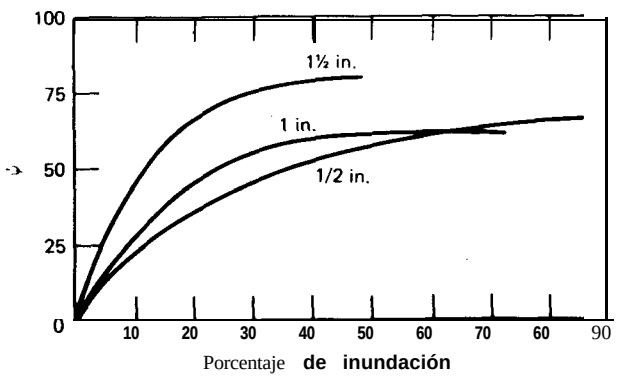


Figura 16.24 Correlación de H_G para monturas Berl de diferentes tamaños. [Cornell et al., *Chem. Eng. Progr., 56* (7), 68 (1960).]

donde ρ_L es la densidad de la fase líquida en libras-mol por pie cúbico

$$f_3 = \left(\frac{72.8}{\sigma}\right)^{0.8} \tag{16-49}$$

donde σ es la tensión superficial en dinas por centímetro. También

$n_1 = 1{,}24$ para anillos Raschig y $1{,}1$ para monturas Berl
$m_1 = 0{,}6$ para anillos Raschig y $0{,}5$ para monturas Berl

Ejemplo 16.8 Predígase H_{OG} y calcúlese la altura de relleno para la columna de los Ejemplos 16.6 y 16.7. Supóngase que la solución absorbente es agua y realícese el cálculo tanto para la correlación de Fellinger como para la correlación de Cornell.

Solución

Método 1. Se utilizan los datos experimentales de Fellinger[14] de la Fig. 16.19. Según el Ejemplo 16.7

$$L''_{\text{med}} = \frac{488(18) + 9430}{2[3.14(1.63)^2/4]} = 4360 \text{ lb/h·ft}_2$$

$$G''_{\text{med}} = \frac{[(60)(29) + (2)(17)] + 2420}{2[3.14(1.63)^2/4]} = 1000 \text{ lb/h·ft}^2$$

A partir de la Fig. 16.19 para el mismo sistema, pero con monturas Berl de 1,5 in., $H_{OG} = 1{,}0$ ft. A partir de la Fig. 16.17, teniendo en cuenta que $K_G a$ es inversamente proporcional a H_{OG}, se puede aplicar una corrección para predecir el valor de H_{OG} para monturas Intalox de 1,5 in.

$$H_{OG} = 1.0\left(\frac{1.8}{2.3}\right) = 0.78 \text{ ft}$$

A partir del Ejemplo 16.6, $N_{OG} = 3{,}46$. Por tanto

$$\text{Altura de relleno} = H_{OG}N_{OG} = 0{,}78(3{,}46) = 2{,}70 \text{ ft}$$

Método 2. Utilizando la correlación de Cornell et al. según (16-43) a (16-49) y las Figs. 16.20 a 16.24, realizaremos primero los cálculos para monturas Berl y utilizaremos después la Fig. 16.17 para corregir el tipo de relleno. La fracción molar media de NH_3 en el líquido es

$$\frac{0 + [(0.95)(40)]/[488 + (0.95)(40)]}{2} = 0\ 036$$

Por tanto, suponiendo que la disolución líquida es suficientemente diluida de forma que tienen las propiedades del agua a 25°C

$$\mu = 0.008904 \text{ g/cm·s}$$
$$\rho = 1.0 \text{ g/cm}^3$$

A partir del ***Handbook*** de Perry, quinta edición, págs. 3-244

$$D \text{ para } NH_3 \text{ en agua} = 1{,}7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

A partir de (16-45)

$$Sc_L = \frac{0.008904}{(1.0)(1.7 \times 10^{-5})} = 524$$

A partir de la Fig. 16.21 para relleno de 1,5 in. y $L''_{med} = 4\,360$ lb/h·ft^2

$$\phi = 0.063$$

A partir de la Fig. 16.16 para $\mathbf{AP} = 0{,}4$ in/ft y $(L''/G'')_{avg} = 4\,360/100 = 4.36$

Porcentaje de inundación = 70%

A partir de la Fig. 16.22

$$C_F = 0{,}75$$

A partir de (16-43)

$$H_L = 0.063(0.75)(524)^{0.5} = 1.08 \text{ ft}$$

Se calcula ahora H_G a partir de (16-46). A partir de la Fig. 16.24

$$\psi = 80$$

A partir del ***Handbook*** de Perry, quinta edición, pág. 539, el Sc para NH_3 en aire a 25°C y 1 atm es 0,66.
A partir del Ejemplo 16.7

$$D_T = 1.63 \text{ ft}$$

A partir de (16-47)

$$f_1 = \left[\frac{(0.8904)(2.42)}{2.42}\right]^{0.16} = 0.982$$

A partir de (16-48)

$$f_2 = \left(\frac{62.4}{62.4}\right)^{1.25} = 1.0$$

A partir de (16-49)

$$f_3 = \left(\frac{72.8}{72}\right)^{0.8} = 1.01$$

Para monturas Berl, $n_1 = 1{,}11$, $m_1 = 0{,}5$. Se toma Ir = 2,70 ft de acuerdo con el resultado del Método 1.
A partir de (16-46)

$$H_G = \frac{80(0.66)^{0.5}(1.63)^{1.11}(2.73/10)^{1/3}}{[4360(0.982)(1.0)(1.01)]^{0.5}} = 1.10 \text{ ft}$$

Se utiliza ahora (16-42) para calcular H_{OG}. A partir de la Tabla 16.3 la constante de la ley de Henry está definida por

$$H' = \frac{y^*}{x}$$

que corresponde a una línea de equilibrio recta. A partir de la Fig. 16.12 se observa que H' no es constante debido a que la línea de equilibrio es curva. Se toma H' como la pendiente límite en la región diluida. Por tanto

$$H' \approx 1.0$$

A partir de (16-42), utilizando valores de L y G en el extremo diluido (cima) de la columna de forma que

$$L = 488 \text{ lbmol/h}$$
$$G = 100 - (0.95)(40) = 62 \text{ lbmol/h}$$

tendremos

$$H_{OG} = 1.10 + \left[\frac{(1.0)(62)}{488}\right](1.08) = 1.24 \text{ ft (para monturas Berl)}$$

Corrigiendo, como en el método 1, para el tipo de relleno, se tiene

$$H_{OG} = 1.24\left(\frac{1.8}{2.3}\right) = 0.97 \text{ ft}$$

$$\text{Altura de relleno} = 3{,}46(0{,}97) = 3{,}35 \text{ ft}$$

que es algo superior al valor calculado por el método 1.

□

16.12 Métodos rigurosos de cálculo para absorbedores de gases con relleno

El método precedente para absorbedores de gases con relleno es primitivo en el sentido de que:

1. Ignora o hace suposiciones muy poco realistas sobre el balance de energía del absorbedor, con lo cual se supone o atribuye una de estas dos situaciones:
   (a) Comportamiento isotérmico
   o bien
   (b) Una curva de equilibrio que no es función de la temperatura
2. Se hacen suposiciones para permitir la formulación e integración de las integrales del balance de materia y de la transferencia de materia.

3. Se aplican los conceptos discretos de HTU y NTU para muchos casos donde G, k, u otras variables no permanecen constantes a lo largo del flujo axial.
4. Se hace muy difícil, si no imposible, el desarrollo de métodos de cálculo de más de un componente líquido absorbente, de un componente gaseoso que se desorbe y/o un componente soluto que se absorbe.

La suposición de comportamiento isotérmico es de especial importancia. Puesto que la mayoría de los absorbedores operan adiabáticamente, con liberación de calor a medida que transcurre la absorción, la temperatura de la fase líquida en gran medida y la temperatura de la fase gaseosa en cierta cuantía pueden aumentar, lo cual reduce la solubilidad del gas y hace más difícil la absorción.

Stockar y Wilke[17] citan un ejemplo de absorción con agua de acetona a partir de aire, que entra a 15°C. Suponiendo condiciones isotérmicas se encontró que la altura de relleno necesaria era 6,4 ft. Realizando cálculos rigurosos se encontró que la fase líquida y la fase vapor salen del absorbedor a 24°C y 16,5°C, respectivamente. Estos incrementos de temperatura dan lugar a que la altura de relleno casi se duplique alcanzando un valor de 11,9 ft.

El desarrollo de modelos más rigurosos se puede realizar siguiendo tres caminos diferentes:

1. Aplicación del método de suma de flujos, desarrollado en el Capítulo 15 para el cálculo del equilibrio y la velocidad de flujo con el fin de estimar el número de etapas teóricas de equilibrio, juntamente con alguna forma de cálculo de la HETP basada en la experimentación o en las correlaciones disponibles.
2. Aplicación de ecuaciones diferenciales del contactor a una sección diferencial del absorbedor de gases e integración del conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas que resultan.
3. Aplicación de técnicas estadísticas de diseño para desarrollar correlaciones para un rango de sistemas específicos, características del equipo y condiciones de operación. Es fundamental disponer de un ordenador para aplicar las ecuaciones de correlación a casos prácticos de diseño.

Referencias bibliográficas

1. Fick, A., *Ann. Phys.* (Leipzig) 94, 59 (1855).
2. Fuller, E. N., P. D. Schettler, and J. C. Giddings, *Ind. Eng. Chem., 58* (5), 18 (1966).
3. Wilke, C. R., and P. Chang, *AIChE J.*, 1,264 (1955).
4. Foust, A. S., et al., *Principles of Unit Operations,* J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1960, 171.

5. Schlichting, H., ***Boundary Layer Theory,*** Pergamon Press, London, 1955, 130.

6. Bird, R. B., W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, ***Transport Phenomena,*** John Wiley & Sons, New York, 1960.

7. Sherwood, T. K., R. L. Pigford, and C. R. Wilke, ***Mass Transfer,*** McGraw-Hill Book Co., New York, 1975.

8. Higbie, R., ***Trans. AIChE, 31, 365*** (1935).

9. Danckwerts, P. V., ***Ind. Eng. Chem., 43, 1460 (1951).***

10. Toor, H. L., and J. M. Marchello, ***AIChE J., 4, 97*** (1958).

11. Eckert, J. S., ***Chem. Eng., 82*** (8), 70-76 (1975).

12. Sherwood, T. K., G. H. Shipley, and F. A. L. Holloway, ***Ind. Eng. Chem.., 30, 765-769 (1938).***

13. Sherwood, T. K., and F. A. L. Holloway, ***Trans. AIChE, 36, 39-70*** (1940).

14. Fellinger, L., in ***Chemical Engineers' Handbook,*** 3rd ed., ed. by J. H. Perry, McGraw-Hill Book Co., New York, 1950, 690.

15. Cornell, D., W. G. Knapp. and J. R. Fair, ***Chem. Eng. Progr., 56*** (7), ***68-74*** (1960).

16. Cornell, D., W. G. Knapp, H. J. Close, and J. R. Fair, ***Chem. Eng. Progr., 56 (8), 48-53 (1960).***

17. Stockar, U. V.. and C. R. Wilke, ***Ind. Eng. Chem., Fundam., 16*** (1), 88-103 (1977).

18. Whitman, W. ***G., Chem. and Met. Eng., 29*** (4), ***71-79 (1923).***

Problemas

16.1 Agua en un plato abierto expuesto a aire seco a 25°C se evapora con una velocidad constante de $0{,}04\ g/h \cdot cm^2$. Suponiendo que la superficie del agua está a la temperatura del termbmetro húmedo de 1 1,0°C, calcúlese el espesor eficaz de película gaseosa (es decir, el espesor de película estancada de aire que ofrecería la misma resistencia a la difusión del vapor que la que realmente tiene lugar en la superficie del agua). La difusividad para agua-aire a la temperatura media de película es $0{,}24\ cm^2/s$. La presión de vapor del agua a ll ,0°C es 9,84 torr.

16.2 Un tanque abierto, de 10 ft de diámetro y que contiene benceno a 25°C, se expone al aire de tal forma que la superficie del líquido está cubierta con una película estancada de aire cuyo espesor se estima en 0,2 in. Si la presión total es de l atm y la temperatura del aire es 25°C, ¿cuál es la pérdida de materia, en libras por día, que tiene lugar desde el tanque?

La densidad relativa del benceno a 60°F es 0,877. La concentración de benceno en el borde exterior de la película es tan pequeña que puede despreciarse. Para el benceno la presión de vapor a 25°C es 100 torr y su difusividad en aire es $0{,}08\ cm^2/s$.

16.3 Un tubo de vidrio aislado y un condensador están montados sobre un ebullidor que contiene benceno y tolueno. El condensador hace retornar el líquido de reflujo de tal

forma que desciende por la pared del tubo. En un punto del tubo la temperatura es 170°F, el vapor contiene 30 moles % de tolueno y el líquido de reflujo contiene 40 moles % de tolueno. El espesor eficaz de la película estancada de vapor tiene un valor calculado de 0,1 in. Los calores latentes molares del benceno y del tolueno son iguales. Calcúlese la velocidad con la que se intercambian el benceno y el tolueno en este punto del tubo, expresada en libras-mol por hora y pie cuadrado.

Difusividad del tolueno en benceno = 0,2 ft^2/h
P = 1 atm de presión total (en el tubo)
Presión de vapor de tolueno a 170°F = 400 torr.

16.4 Aire a 25°C con una temperatura del punto de rocío de 0°C fluye perpendicularmente al extremo abierto de un tubo vertical lleno con agua líquida que se mantiene a 25°C. El tubo tiene un diámetro interior de 0,83 in. y el nivel del líquido estaba inicialmente 0,5 in. por debajo de la parte superior del tubo. La difusividad del agua en aire a 25°C es 0,256 cm^2/s.

(a) ¿Cuánto tiempo tardará en descender 3 in. el nivel del líquido en el tubo?
(b) Constrúyase una representación gráfica del nivel del líquido en el tubo en función del tiempo durante este período.

16.5 La difusividad de tolueno en aire se determinó experimentalmente dejando evaporar isotérmicamente tolueno líquido en aire desde un tubo vertical, de 3 mm de diámetro, parcialmente lleno. A una temperatura de 39,4°C se requieren 96×10^4 s para que el nivel del tolueno descienda desde 1,9 cm por debajo del extremo abierto del tubo hasta un nivel de 7,9 cm por debajo de dicho extremo. La densidad del tolueno es 0,852 g/cm^3 y su presión de vapor a 39,4°C es de 57,3 torr. La lectura barométrica era de 1 atm. Calcúlese la difusividad y compárese con el valor predicho a partir de (16-3). Despréciese la interdifusión del aire.

16.6 En un tubo abierto, de 1 mm de diámetro y 6 in. de longitud, fluye hidrógeno puro a través de un extremo y nitrógeno puro a través del otro extremo. La temperatura es de 75°C.

(a) Para interdifusión molecular, ¿cuál será la velocidad de transferencia de hidrógeno en la corriente de nitrógeno (en mol/s)?
(b) Suponiendo que el flujo es uniforme en todos los puntos de cualquier sección transversal del tubo, calcúlese el flujo neto de gas (mol/s) si el número de moles de hidrógeno que pasan al nitrógeno se mantiene en 10 veces el número de moles de nitrógeno que pasan al hidrógeno? ¿Cuál es el sentido del flujo molar? ¿Y el de flujo de masa?
(c) Para ambas partes (a) y (b), represéntese la fracción molar de hidrógeno frente a la distancia desde el extremo del tubo sobre el cual fluye nitrógeno.

16.7 A través de una película de aire de 0,1 in. de espesor difunde HCl gaseoso a 20°C. La presión parcial de HCl en un extremo de la película es 0,08 atm y cero en el otro. Estímese la velocidad de difusión, en mol-g de HCl por segundo y centímetro cuadrado si la presión total es:

(a) 10 atm
(b) 1 atm

(c) 0,1 atm

La difusividad del HCl en aire a 20°C es 0,145 cm^2/s.

16.8 En un ensayo de evaporación de agua en aire en una columna de pared mojada se obtuvieron los siguientes datos:

Diámetro del tubo, 1,46 cm
Longitud del tubo mojado, 82,7 cm
Flujo de aire en el tubo a 24°C y 1 atm, 720 cm^3/s
Temperatura del aire a la entrada, 57°C
Temperatura del aire a la salida, 33°C
Temperatura del agua a la entrada, 25,15°C
Temperatura del agua a la salida, 25,35°C

Presión parcial del vapor de agua en el aire a la entrada, 6,27 torr, y en el aire a la salida, 20,1 torr.

El valor de la difusividad del vapor de agua en aire es 0,22 cm^2/s a 0°C y 1 atm. La velocidad másica del aire se toma con relación a la pared del tubo.

Calcúlese K_g para la columna de pared mojada.

16.9 Los siguientes datos fueron obtenidos por Chamber y Sherwood [*Ind. Eng. Chem.*, *29*, 1415 (1937)] para la absorción de amoníaco desde un sistema amoníaco-aire por ácido en una columna de pared mojada de 0,575 in. de diámetro y 32,5 in. de longitud.

Temperatura del ácido (H_2SO_4 2N) a la entrada, °F	76
Temperatura del ácido a la salida, °F	81
Temperatura del aire a la entrada, °F	77
Temperatura del aire a la salida, °F	84
Presión total, atm	1.00
Presión parcial de NH_3 en el gas a la entrada, atm	0.0807
Presión parcial de NH_3 en el gas a la salida, atm	0.0205
Flujo de aire, lb-mol/h	0.260

La operación se realizó en contracorriente entrando el gas por el fondo de la torre vertical y descendiendo el ácido en forma de una película delgada por la pared interior. La variación de la concentración del ácido era inapreciable y la presión de vapor del amoníaco sobre el líquido puede suponerse despreciable. Calcúlese el coeficiente de absorción k_g a partir de los datos:

	Cola	Cabeza
Temperatura del agua, °F	120	126
Presión de vapor del agua, psia	1.69	1.995
Fracción molar de H_2O en el aire	0.001609	0.0882
Presión total, psia	14.1	14.3
Flujo de aire, lb-mol/h	0.401	0.401
Área de la columna, ft^2	0.5	0.5
Flujo de agua (aproximado). lb-mol/h	20	20

16.10 En una columna de laboratorio se está ensayando un nuevo tipo de relleno para enfriamiento de agua. En dos puntos de la columna, separados entre sí 0,7 ft, se han tomado los datos que figuran en la Tabla del Problema 16.13. Utilizando estos datos, calcúlense el coeficiente de transferencia de materia $K_y a$ y H_{OG}, que pueden utilizarse para diseñar una torre grande de relleno para enfriamiento de agua.

16.11 Una mezcla de benceno y dicloroetano se utiliza para determinar la eficacia de una columna de relleno que contiene 10 ft de relleno y opera adiabáticamente a la presión atmosférica. El líquido se carga en el calderín y la columna se opera a reflujo total hasta que se alcanza el régimen estacionario. Se analizan entonces muestras líquidas del destilado D y del calderín B midiendo el índice de refracción y obteniendo las siguientes composiciones: $x_D = 0{,}653$, $x_B = 0{,}298$.

Calcúlese el valor de la HETP, en pulgadas, para este relleno. ¿Cuáles son las limitaciones en la utilización de este valor calculado para el diseño?

Datos para x-y a 1 atm (en fracciones molares de benceno)

x	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Y	0.11	0.22	0.325	0.426	0.526	0.625	0.720	0.815	0.91

16.12 Una mezcla de SO_2 y aire se absorbe con agua en una torre de relleno en contracorriente que opera a 20°C, saliendo el gas agotado a la presión atmosférica. El agua exenta de soluto entra por la parte superior de la torre con un flujo constante de 1 000 lb/h y se distribuye bien sobre el relleno. El líquido a la salida contiene 0,6 lb SO_2/100 lb de agua exenta de soluto. La presión parcial de SO_2 en el gas agotado que sale por la parte superior de la torre es 23 torr. La relación molar de agua a aire es 25. Los datos de equilibrio necesarios se pueden encontrar en *Chemical Engineers' Handbook* de Perry.

(a) ¿Qué porcentaje del SO_2 originalmente presente en el gas de entrada se absorbe en la torre?

(b) Al operar la torre se encontró que los coeficientes k_g, k_1 y K_L permanecían substancialmente constantes a través de la torre, teniendo los siguientes valores

$$k_1 = 1{,}3 \text{ ft/h}$$
$$k_g = 0{,}195 \text{ lb-mol/h·ft}^2\text{·atm}$$
$$K_L = 0{,}6 \text{ ft/h}$$

En un punto de la torre donde la concentración del líquido es 0,001 lb-mol de SO_2 por lb-mol de agua, ¿cuál es la concentración del líquido en la interfase gas-líquido, expresada en libras mol por pie cúbico? Supóngase que la disolución tiene la misma densidad que el agua.

16.13 El gas que sale de un clorador consiste en una mezcla de 20 moles % de cloro en aire. Esta concentración se reduce a 1 mol % de cloro mediante absorción con agua en una columna de relleno que opera isotérmicamente a 20°C y una atmósfera de presión.

Para 100 kmol/h de gas de alimentación, calcúlese:

Datos para x-y a 20 °C (en fracciones molares de *cloro)*

x	0.0001	0.00015	0.0002	0.00025	0.0003
y	0.006	0.012	0.024	0.04	0.06

(a) Flujo mínimo de agua, kg/h
(b) N_{OG} para un flujo de agua doble del valor mínimo.

16.14 Mil pies cúbicos por hora de una mezcla de 10 moles % de NH_3 en aire se ha de utilizar para producir óxidos de nitrógeno. Esta mezcla ha de obtenerse desorbiendo una disolución acuosa del 20% en peso de NH_3 con aire a 20°C. La disolución agotada no contendrá más de 1% en peso de NH,.

Calcúlese el volumen de relleno que se requiere para la columna de desorción. Se pueden utilizar los datos de equilibrio vapor-líquido del Ejemplo 16.4 y $K_g a = 4$ lb-mol/h·ft²·atm (de presión parcial).

16.15 Se desea diseñar una columna de relleno para recuperar de forma continua acetona *A* a partir de aire por absorción con agua a 60°F. El aire contiene 3 moles % de acetona y se desea recuperar un 97%. El flujo de gas es 50 ft³/min a 60°F y 1 atm. La velocidad superficial del gas máxima permitida en la columna es 2,4 ft/s.

Se puede suponer que en el intervalo de operación $Y^* = 1{,}75\,X$, siendo Y y X relaciones molares (acetona a gas portador puro).

Calcúlese:

(a) La máxima relación molar de flujo de agua a aire.
(b) La máxima concentración posible de acetona en la disolución acuosa.
(c) El número de etapas teóricas para una relación de flujo 1,4 veces el valor mínimo.
(d) El número de unidades globales de transferencia para el gas
(e) La altura de relleno suponiendo que $K_Y a = 12{,}0$ lb-mol/h·ft²·diferencia de relación molar.
(f) La altura de relleno como una función de la relación de flujo molar (G y HTU pueden mantenerse constantes).

16.16 Amoníaco, presente a una presión parcial de 12 torr en una corriente de aire saturada con vapor de agua a 68°F y 1 atm, ha de separarse hasta un alcance del 99,6% mediante absorción con agua a la misma temperatura y presión.

Se han de tratar dos mil libras de aire seco por hora.

(a) Calcúlese la cantidad mínima de agua necesaria (véase la Fig. 16.9 para los datos de equilibrio).
(b) Suponiendo que se opera con un flujo de agua diez veces el valor mínimo y con una velocidad del gas que es la mitad de la de inundación, calcúlense las dimensiones de una columna, rellena con anillos Raschig de cerámica, para realizar la operación.

16.17 A partir de una mezcla de 10 moles % de NH_3 en aire se ha de separar el 95% del amoniaco por absorción en contracorriente con H_2SO_4 0,1 N operando a 68°F y 1 atm. El flujo de gas a la entrada es 735 lb/h·ft². Calcúlese:

(a) El flujo mínimo de ácido.
(b) El número de etapas teóricas para un flujo de ácido de 1,2 veces el valor mínimo.
(c) El diámetro de la torre en pies para una caída de presión razonable.
(d) El número de unidades globales de transferencia para el gas N_{OG}.
(e) La H_{OG} basada en un $K_G a$ de 16 lb-mol/h·ft^3·atm.
(f) La altura de la columna.
(g) La HETP.

16.18 Se considera una columna de destilación para separar etanol de agua a 1 atm. Se plantean las siguientes especificaciones:

Alimentación— 10 moles % de etanol (líquido en el punto de burbuja)
Colas- 1 mol % de etanol
Destilado- 80 moles % de etanol (líquido saturado)
Relación de reflujo- 1,5 el valor mínimo

Puede suponerse flujo molar constante y los datos de equilibrio vapor-líquido se dan en el Problema 8.32.

(a) ¿Cuántos platos teóricos serían necesarios por encima y por debajo de la alimentación si se utilizase una columna de platos?
(b) ¿Cuántas unidades de transferencia se necesitarían por encima y por debajo de la alimentación si se utilizase una columna de relleno?
(c) Admitiendo que la eficacia de los platos es aproximadamente del 80% y que el espaciado entre los platos es de 12 in., calcúlese la altura de la columna de platos.
(d) Utilizando un valor de la HTU de 1,5 ft, ¿cuál sería la altura de la columna de relleno?
(e) Suponiendo que solamente se dispone de datos de la HTU para el sistema benceno-tolueno, ¿cómo se podrían utilizar estos datos para obtener la HTU para el sistema etanol-agua?

16.19 Una mezcla de 2 moles % de NH_3 en aire a 68°F y 1 atm ha de desorberse con agua en una torre rellena con monturas Intalox cerámicas de 1 in. El flujo de entrada de agua será 2 401 lb/h·ft^2, y el flujo de gas a la entrada es de 240 lb/h·ft^2. Supóngase que la temperatura de la torre permanece constante a 68°F, para la cual la relación de solubilidad del gas sigue la ley de Henry, $p = Hx$, siendo p la presión parcial de amoníaco sobre la disolución, x la fracción molar de amoníaco en el líquido, y H la constante de la ley de Henry igual a 2,7 atm/fracción molar.

(a) Calcúlese la altura que se requiere para la absorción del 90% del NH_3.
(b) Calcúlese el flujo mínimo de agua para absorber el 98% del NH_3.
(c) Se ha sugerido el empleo de anillos Raschig de 1/2 in. en vez de 1 in. ¿En qué forma cabe esperar que varíen: $K_G a$, la caída de presión, el flujo mínimo de líquido, K_L, la altura de la columna, el diámetro de la columna, H_{OG} y N_{OG}?

16.20 Se ha de diseñar una columna de relleno para absorber CO_2 a partir de aire en una disolución diluida de sosa cáustica. El aire a la entrada contiene 3 moles % de COz y se desea obtener una recuperación del 97% del CO_2. El flujo de gas es 5 000 ft^3/min a 60°F y 1 atm. Se puede admitir que para el rango de operación Y* = 1,75X*, donde Y y X son las relaciones molares de CO_2 a portador. Para estimar el diseño inicial se

puede suponer un diámetro de columna de 30 in. con relleno Intalox de 2 in. Se supone que la disolución cáustica tiene las propiedades del agua. Calcúlese:

(a) La máxima relación de flujo molar disolución cáustica a aire.
(b) La máxima concentración posible de CO_2 en la disolución cáustica.
(c) El número de platos teóricos para $(L/G) = 1{,}4$ veces el valor mínimo.
(d) El flujo de disolución cáustica.
(e) La caída de presión por pie de altura de columna. (¿Qué sugiere este resultado?)
(f) El número global de unidades de transferencia para el gas, N_{OG}.
(g) La altura de relleno, utilizando el $K_G a$ de la Fig. 16.17.

16.21 Determínese el tamaño de la torre de relleno en contracorriente que se requiere para recuperar el 99% del amoníaco contenido en una mezcla de 6 moles % de NH_3 en aire. La torre, rellena con anillos Pall metálicos de 1 in., ha de tratar 2 000 ft^3/min de gas medido a 68°F y 1 atm. El flujo de agua absorbente que entra será el doble del mínimo teórico y la velocidad del gas será tal que corresponda a un 50% de la velocidad de inundación. Supóngase operación isotérmica a 68°F y 1 atm. La altura de la torre se calculará utilizando el concepto de "unidad de transferencia" suponiendo que no se dispone de datos de transferencia de materia en la bibliografía para este sistema concreto. Los datos de equilibrio se dan en la Fig. 16.9.

16.22 Se ha de diseñar una torre, rellena con anillos Raschig de 1 in., para absorber SO2 a partir de aire por tratamiento con agua. Las especificaciones de diseño se presentan en el esquema suponiendo que ni el aire ni el agua se transfieren entre las fases. Los datos de equilibrio para la solubilidad de SO_2 en aire a 30°C y 1 atm (*Chemical Engineers' Handbook* de Perry, cuarta edición, Tabla 14.31, pág. 14-6) han sido ajustados por el método de mínimos cuadrados a la siguiente ecuación:

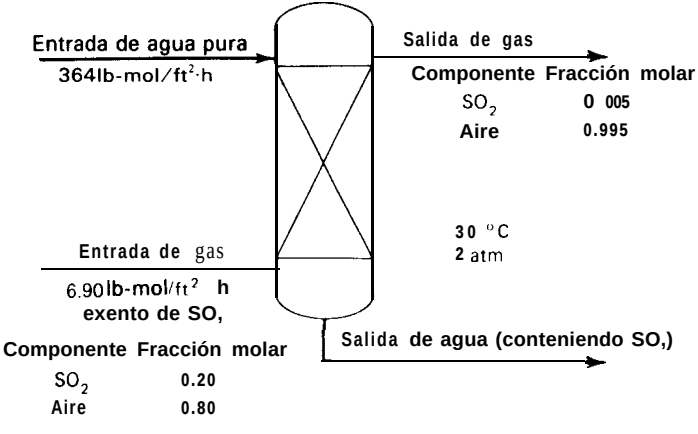
$$y = 12.697x + 3148.0x^2 - 4.724 \times 10^5 x^3 + 3.001 \times 10^7 x^4 - 6.524 \times 10^8 x^5$$

(a) Dedúzcase la siguiente línea de operación del balance molar de materia para fracciones molares de SO_2

$$x = 0.0189\left[\frac{y}{1-y}\right], -0.0010$$

(b) Escribir un programa de ordenador para calcular el número de unidades de transferencia que se requieren, basadas en la resistencia de la fase gaseosa, y resolver

para obtener el valor. Utilícese la regla de Simpson para integrar numéricamente las integrales que no se puedan evaluar analíticamente.



17
CONSERVACIÓN DE ENERGÍA Y EFICACIA TERMODINÁMICA

El incremento de disponibilidad, AB, está enteramente determinado por los estados inicial y final de los materiales, juntamente con la temperatura y la presión del medio (alrededores infinitos). Sin embargo, el ingeniero todavía mantiene la libertad de hacer que σ (entropía creada) y, por tanto w_t (requerimiento de trabajo total equivalente del proceso), sean lo más pequeños posibles. Para ello es necesaria una adecuada elección del camino a seguir entre los estados inicial y final, es decir, la selección de los detalles de operación.

Kenneth G. Denbigh, 1956

Excepto cuando se dispone de un agente material de separación consumible y los productos pueden contaminarse, todos los procesos de separación requieren adición de energía en forma de calor y/o trabajo. Históricamente los costes energéticos de separación de mezclas siempre han sido importantes en comparación con los costes de depreciación del equipo. Sin embargo, en los últimos años los costes de la energía se han hecho relativamente más significativos. Por tanto, es interesante

determinar las necesidades teóricas mínimas de energía para realizar una separación y tratar de encontrar un proceso práctico que se acerque a este límite o que minimice el empleo de formas de energía costosas. Para alcanzar el primer objetivo se emplea el análisis termodinámico. El conseguir el segundo objetivo representa un reto importante, si bien se han desarrollado varios esquemas de interés. La aplicación práctica de estos conceptos ha tenido gran importancia en los procesos criogénicos de separación, tales como la separación de los componentes del aire, y recientemente ha adquirido mucho interés extender el análisis termodinámico a otros procesos que operan a temperaturas superiores al ambiente.

17.1 Trabajo mínimo de separación

Considérese el sistema continuo de flujo en estado estacionario, con m corrientes, que se muestra en la Fig. 17.1, en el que j corrientes de una sola fase se separan, sin reacción química, en dos o más corrientes k que salen del proceso y que tienen concentraciones diferentes entre sí y también de la(s) corriente(s) de entrada. Para las corrientes, los flujos molares son n, las fracciones molares de componente son z_i, las entalpías molares son H y las entropías molares son S. El flujo total de calor Q_t y el flujo total de trabajo W_t pueden entrar o salir del sistema. Siguiendo el habitual convenio termodinámico, el calor es positivo si se transfiere hacia el sistema desde los alrededores y el trabajo realizado por el sistema sobre los alrededores es positivo. Si se desprecian los cambios de energía cinética, potencial, de superficie y otras debidas al proceso, la aplicación del primer principio de termodinámica conduce al balance de energía

$$\sum_{\text{in}} n_j H_j + Q_t = \sum_{\text{out}} n_k H_k + W_t \tag{17-1}$$

Un proceso ideal que resulta útil con fines de comparación es el isotérmico y reversible. Esto implica que hay transmisión de calor entre el sistema y los alrededores estando ambos a la misma temperatura T_o. Por tanto, de acuerdo con el segundo principio de termodinámica

$$Q_t = T_o\left[\sum_{\text{out}} n_k S_k - \sum_{\text{in}} n_j S_j\right] \tag{17-2}$$

Si se substituye (17-2) en (17-1) se obtiene una expresión para $(-W_{\text{min}})$, el flujo mínimo de trabajo que los alrededores tienen que comunicar al sistema

$$-W_{\text{min}} = \sum_{\text{out}} n_k H_k - \sum_{\text{in}} n_j H_j - T_o\left[\sum_{\text{out}} n_k S_k - \sum_{\text{in}} n_j S_j\right] \tag{17-3}$$

Por tanto, el flujo mínimo de trabajo depende solamente de las condiciones de la alimentación y el producto.

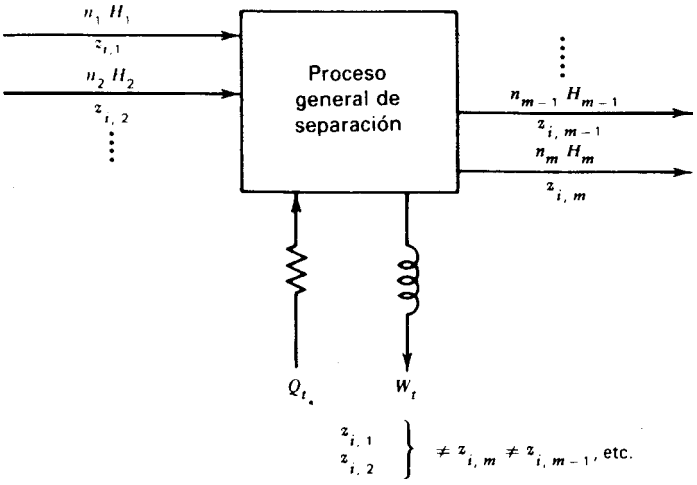


Figura 17.1 Proceso general de separación.

Si se hace uso de la definición de la energía libre de Gibbs de la termodinámica clásica. con $T = T_o$

$$G = H - T_o S \tag{17-4}$$

el balance de energía se transforma en

$$W_{\min} = \sum_{\text{out}} n_k G_k \quad \sum_{\text{in}} n_j G_j \tag{17-5}$$

Por tanto, el flujo mínimo de trabajo es igual a la variación de energía libre de Gibbs entre la(s) alimentacion(es) y los productos. La energía libre de Gibbs de una mezcla es el sumatorio del producto de las fracciones molares por las energías libres parciales molares de los componentes

$$G = \sum_i z_i \bar{G}_i \tag{17-6}$$

Las energías libres parciales molares están a su vez relacionadas a la temperatura T_o, con las fugacidades de los componentes

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^o + RT_o[\ln f_i - \ln f_i^o] \tag{17-7}$$

Si se admite que las corrientes de entrada y salida están todas a la misma presión P, las magnitudes $\bar{G}_i^o$ y f_i^o en el estado estándar son únicas para cada componente.

Por tanto, combinando (17-5), (17-6) y (17-7), el flujo mínimo de trabajo en función de las fugacidades de los componentes de la alimentación y los productos se transforma en

$$-W_{\min} = RT_o\left[\sum_{\text{out}} n_k\left(\sum_i z_{i,k} \ln f_{i,k}\right) - \sum_{\text{in}} n_j\left(\sum_i z_{i,j} \ln f_{i,j}\right)\right] \qquad (17\text{-}8)$$

Mezclas de gases ideales

Para mezclas de gases que forman disoluciones ideales y siguen la ley del gas ideal, $z_i = y_i$ y $f_i = y_i P$, de forma que (17-8) se reduce a

$$-W_{\min} = RT_o\left\{\sum_{\text{out}} n_k\left[\sum_i y_{i,k} \ln(y_{i,k})\right] - \sum_{\text{in}} n_j\left[\sum_i y_{i,j} \ln(y_{i,j})\right]\right\} \qquad (17\text{-}9)$$

lo que indica que el flujo mínimo de trabajo no depende de la presión ni de las volatilidades relativas de los componentes a separar. Además, el flujo mínimo de trabajo todavía es finito para una separación perfecta. Por ejemplo, para la separación perfecta de una mezcla gaseosa binaria de los componentes A y B en productos gaseosos a la temperatura y presión de la alimentación (17-9) se reduce al siguiente grupo adimensional del trabajo mínimo

$$\frac{-W_{\min}}{n_F RT_o} = -[(y_A)_F \ln (y_A)_F + (y_B)_F \ln (y_B)_F] \qquad (17\text{-}10)$$

donde el subíndice F se refiere a la condición de la alimentación. Para una alimentación equimolar, a partir de (17-10) se obtiene un valor máximo de 0,6931 para la función adimensional del trabajo mínimo.

Ejemplo 17.1 La Fig. 17.2 representa un proceso continuo que separa una mezcla de 60 moles % de propileno en propano, en condiciones ambientales, en dos productos que contienen 99 moles % de propileno y 95 moles % de propano, respectivamente. Los productos están también a temperatura y presión ambiente. Determínese el flujo mínimo de trabajo que se requiere.

Solución. Las temperaturas y presiones de los productos son iguales a las de la alimentación. Puesto que los componentes tienen análoga estructura molecular y la presión es de 1 atm, puede admitirse que todas las corrientes que entran y salen del proceso son disoluciones de gases ideales que siguen la ley del gas ideal. Por tanto, se puede utilizar (17-9) para calcular el flujo de trabajo mínimo. Obsérvese que la temperatura de los alrededores T_o es también la temperatura ambiente, la cual se toma como 530°R.

$$-W_{\min} = (1.987)(530)\{(351)[0.99 \ln(0.99) + 0.01 \ln(0.01)] + (249)[0.05 \ln(0.05) + 0.95 \ln(0.95)] - (600)[0.60 \ln(0.60) + 0.40 \ln(0.40)]\} = 352\,500 \text{ Btu/h}$$

ó 5 875 Btu/lb-mol de alimentación comunicado al sistema por los alrededores

□

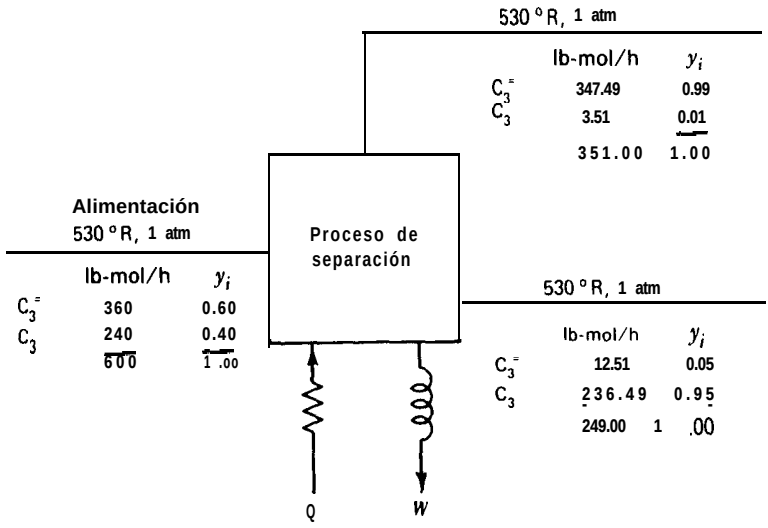


Figura 17.2 Especificaciones para un proceso de separación de la mezcla de propileno-propano.

Mezclas liquidas a bajas presiones

Otro caso límite útil de (17-8) es el de mezclas líquidas a presiones próximas o inferiores a la ambiente, de tal forma que $z_i = x_i$ y $f_i = \gamma_i x_i P_i^s$, donde γ_i es el coeficiente de actividad de la fase líquida y *Pi* es la presión de vapor. En este caso (17-8) se reduce a

$$-W_{\min} = RT_o \left\{ \sum_{\text{out}} n_k \left[\sum_i x_{i,k} \ln(\gamma_{i,k} x_{i,k}) \right] - \sum_{\text{in}} n_j \left[\sum_i x_{i,j} \ln(\gamma_{i,j} x_{i,j}) \right] \right\} \qquad (17\text{-}11)$$

Nuevamente $-W_{\min}$ no está influenciado por la presión o las volatilidades relativas, excepto por lo que respecta a su influencia sobre el coeficiente de actividad. Para la separación perfecta de una mezcla líquida binaria en productos líquidos (17-11) se reduce a

$$\frac{-W_{\min}}{n_F RT_o} = -[x_{A,F} \ln(\gamma_{A,F} x_{A,F}) + x_{B,F} \ln(\gamma_{B,F} x_{B,F})] \qquad (17\text{-}12)$$

También en este caso de nuevo $-W_{\min}$ tiene un valor finito. Como era de esperar, las mezclas con $\gamma_i > 1$ requieren menos trabajo que las mezclas con $\gamma_i < 1$, donde parejas de moléculas diferentes tienden a atraerse más que parejas de moléculas aná-

logas. A partir de (17-12), cuando $\gamma_{A,F}x_{A,F} = 1$ y $\gamma_{B,F}x_{B,F} = 1$, $(-W_{min}) = 0$, debido a que los componentes de la alimentación son inmiscibles y ya existe una separación perfecta.*

Ejemplo 17.2 Las especificaciones para la separación de metano1 M-agua *W* se muestran en la Fig. 17.3. Determínese el flujo mínimo de trabajo que se requiere para el proceso.

Solución. Las condiciones son **tales** que todas las corrientes son líquidas. Los coeficientes de actividad de la fase líquida, a **530°R,** se pueden calcular a partir de las ecuaciones de van Laar

$$\log \gamma_M = \frac{0.25}{[1 + 1.25x_M/x_W]^2}$$

$$\log \gamma_W = \frac{0.20}{[1 + 0.80x_W/x_M]^2}$$

Para las composiciones de la Fig. 17.3, los coeficientes de actividad, calculados a partir de estas ecuaciones, son

		7	
Componente	Alimentación	Producto rico en metano1	Producto residual
Metano1	1.08	1.00	1.75
Agua	1.20	1.57	1.00

Para calcular el flujo de trabajo mínimo es interesante dividir (17-l 1) en una contribución ideal y una contribución en exceso debida a la desviación de una disolución ideal. La ecuación que resulta es

$$-W_{min} = RT_o\left\{\sum_{out} n_k\left[\sum_i x_{i,k} \ln x_{i,k}\right] - \sum_{in} n_j\left[\sum x_{i,j} \ln x_{i,j}\right]\right\} + RT_o\left\{\sum_{out} n_k\left[\sum x_{i,k} \ln \gamma_{i,k}\right] - \sum n_j\left[\sum_{in} x_{i,j} \ln \gamma_{i,j}\right]\right\} \qquad (17\text{-}13)$$

$$= (1.987)(530)\{(14490.6)[0.9905 \ln 0.9905 + 0.0095 \ln 0.0095] + (10407.3)[0.0101 \ln 0.0101 + 0.9899 \ln 0.9899] - (24897.9)[0.5807 \ln 0.5807 + 0.4193 \ln 0.41931) + (1.987)(530)\{(14490.6)[0.9905 \ln 1.00 + 0.0095 \ln 1.571 + (10407.3)[0.0101 \ln 1.75 + 0.9899 \ln 1.OO] - (24897.9)[0.5807 \ln 1.08 + 0.4193 \ln 1.201)$$

$$= 16{,}393{,}000 - 2{,}887{,}000 = 13{,}506{,}000 \text{ Btu/h}$$

* A partir de la Sección 5.8, para el equilibrio líquido-líquido entre las fases I y II, $\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II}$. Si la fase I es *i* puro, $\gamma_i^I = 1$ y $\gamma_i^{II} x_i^{II} = 1$.

*corrientes de salida no será igual a la suma de las entalpías de las corrientes de entrada. En este caso (17-1) se transforma en

$$Q = -(-W_{\min}) + \sum_{\text{out}} n_k H_k^E - \sum_{\text{in}} n_j H_j^E \tag{17-14}$$

siendo H^E la entalpía en exceso. Para disoluciones no ideales que siguen la ecuación de van Laar, la entalpía en exceso se obtiene a partir de (5-37)

$$H^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \tag{17-15}$$

Por tanto,

$$\sum_{\text{out}} n_k H_k^E - \sum_{\text{in}} n_j H_j^E = RT_o \left\{ \sum_{\text{out}} n_k \left[\sum_i x_{i,k} \ln \gamma_{i,k} \right] - \sum_{\text{in}} n_j \left[\sum_i x_{i,j} \ln \gamma_{i,j} \right] \right. \tag{17-16}$$

Pero el segundo miembro de (17-16) es idéntico al segundo término del segundo miembro de (17-13). Por tanto, la variación de entalpía en exceso es igual a la contribución en exceso al flujo mínimo de trabajo.

En consecuencia, en flujo de transmisión de calor es igual a solamente la contribución ideal al flujo mínimo de trabajo.

Para disoluciones que presentan desviaciones positivas de la idealidad la entalpía en exceso es positiva; es decir, el calor de mezcla es endotérmico. Para procesos de separación en los que intervienen dichas disoluciones el calor neto de mezcla reduce el flujo mínimo de trabajo con respecto al de las disoluciones ideales. El flujo de retirada de calor es igual a la suma del calor exotérmico neto de separación y el flujo mínimo de trabajo. En el Ejemplo 17.2 el calor exotérmico neto de separación es 2 887 000 Btu/h y el flujo de transmisión de calor desde el proceso a los alrededores es 16 393 000 Btu/h.

17.2 Consumo de trabajo neto y eficacia termodinámica

Resulta útil comparar el flujo mínimo de trabajo para un proceso de separación con el flujo real de trabajo. Sin embargo, la comparación se complica debido a que muchos procesos de separación utilizan calor, en vez de trabajo, como agente energético de separación. La dificultad puede superarse determinando un consumo de trabajo neto para el proceso real, tal como ha sido tratado por Robinson y Gilliland.[2] Esto implica la conversión de calor en trabajo mediante una máquina térmica reversible (p. e., una máquina que sigue un ciclo de Carnot) que desprende o absorbe calor de los alrededores a T_o.

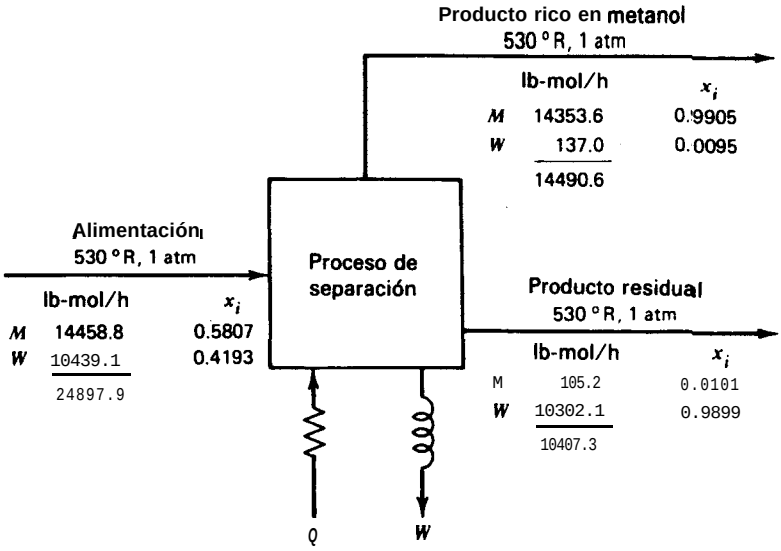


Figura 17.3 **Especificaciones para un proceso de separación metanol-agua.**

La desviación positiva de una disolución ideal da lugar a una reducción del 17,6% en el flujo de trabajo mínimo con respecto a la disolución ideal.

c l

Los procesos de **separación** de las Figs. 17.1, 17.2 y 17.3 indican la transmisión de calor como una forma adicional de transferencia de energía entre el sistema de proceso y los alrededores. Una vez que se ha determinado el flujo de trabajo mínimo, el correspondiente flujo de transmisión de calor se puede calcular a partir del balance de energía de la **Ec.** (17-1). Para un proceso en el que solamente intervienen corrientes gaseosas que entran y salen del proceso a la temperatura de los alrededores y a presiones idénticas, y que además son disoluciones ideales que siguen la ley del gas ideal, no hay variación de entalpía (debido a que el calor de mezcla es cero), y de acuerdo con (17-l) el flujo de transmisión de calor desde el proceso a los alrededores es igual al flujo mínimo de trabajo comunicado al sistema por los alrededores. Así, en el Ejemplo 17.1 es preciso retirar calor desde el proceso hacia los alrededores a razón de 352 500 **Btu/h.**

Para el caso de corrientes líquidas que forman disoluciones ideales y que entran y salen del proceso a la temperatura de los alrededores y a una presión próxima a la ambiente, el flujo de transmisión de calor desde el proceso será de nuevo **igual al flujo mínimo de trabajo comunicado al sistema. Cuando las corrientes líquidas forman disoluciones no ideales, el flujo de transmisión de calor será diferente** del flujo mínimo de trabajo, debido a que la suma de las entalpías de las

Considérese, por ejemplo, la sección de cola de la columna que se muestra en la Fig. 17.4*a*. En vez de trabajo, el agente energético de separación es calor que se transmite al ebullidor. Si el medio de calefacción (p. e., vapor de agua) en el ebullidor está a una temperatura constante T_s, el trabajo equivalente al servicio del ebullidor se obtiene a partir de la máquina térmica reversible, tal como se muestra en la Fig. 17.4*b*. Para una máquina de este tipo la termodinámica clásica establece la relación

$$W_{eq} = Q_{in}\left(\frac{T_s - T_o}{T_s}\right) \qquad (17\text{-}17)$$

Por tanto, si $T_s > T_o$, el Q_{in} es mayor que W_{eq}. Cuando la temperatura T del medio de calefacción varía durante la transmisión de calor es preciso utilizar una forma diferencial de (17- 17)

$$dW_{eq.out} = \left(\frac{T - T_o}{T}\right)dQ_{in} \qquad (17\text{-}18)$$

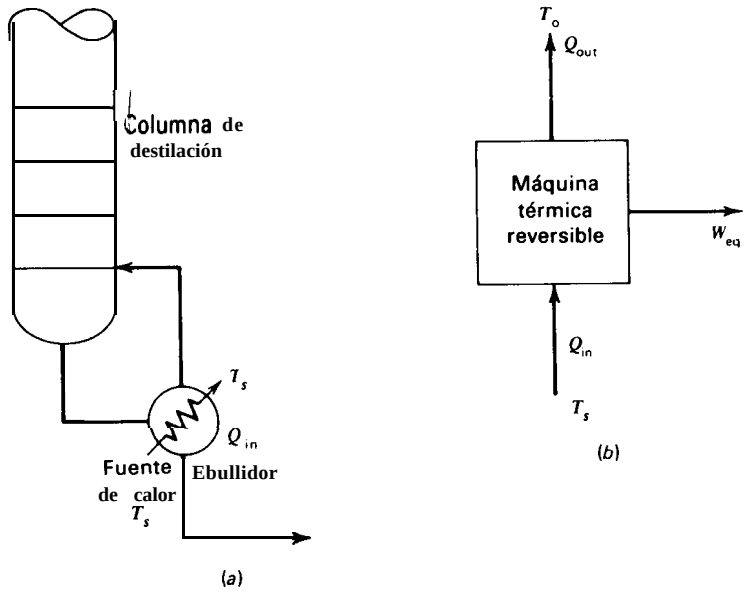


Figura 17.4 Trabajo equivalente a la adición de calor en una columna de destilación. (a) Transmisión de calor hacia el ebullidor de una columna de destilación. (b) Máquina térmica reversible.

Una expresión rigurosa para la relación entre el consumo de trabajo neto y el flujo mínimo (o máximo) de trabajo que se requiere para un determinado proceso fue deducida por Denbigh[3] para el caso general de corrientes que entran y salen del proceso a diferentes temperaturas y presiones, y con un número cualquiera de reservorios de calor a diferentes temperaturas incluyendo el medio infinito a T_o. De acuerdo con el primer principio de termodinámica para un proceso continuo en estado estacionario,

$$\Delta H = Q_o + \sum Q_i + \sum (-W_s) \tag{17-19}$$

donde AB se refiere a variaciones de las corrientes del proceso; es decir, AH = $\sum_{out} n_k H_k - \sum_{in} n_i H_i$; W_s es trabajo de árbol u otro trabajo externo (pero no trabajo de flujo) realizado por el proceso sobre los alrededores (o al revés si es negativo); Q_o es el calor transmitido hacia (o desde, si es negativo) el proceso desde el medio infinito a T_o; y Q_i son los flujos de transmisión de calor hacia (o desde, si son negativos) el proceso desde i reservorios a temperaturas T_i. El segundo principio de termodinámica para todos los cambios originados por el proceso pueden establecerse mediante la siguiente igualdad

$$\Delta S + \Delta S_o + \sum \Delta S_i = \Delta S_{irr} \tag{17-20}$$

donde AS, AS, ΔS_i y ΔS_{irr} se refieren a cambios en el proceso, en el medio infinito a T_o, en los distintos reservorios a las temperaturas T_i, y a la entropía generada a causa de la irreversibilidad. Pero los cambios de entropía del medio infinito y de los demás reservorios son simplemente AS, = $-Q_o/T_o$ y $\Delta S_i = -Q_i/T_i$. La substitución de estas expresiones en (17-20) seguida de la combinación de la ecuación que resulta con (17-19) para eliminar Q_o conduce a un enunciado combinado del primer y segundo principios de termodinámica, que es equivalente, pero diferente, del de Denbigh[3]

$$\text{AB} = \text{AH} - T_o \text{ AS} = \sum_i (1 - T_o/T_i)Q_i + \sum (-W_s) - T_o \Delta S_{irr} \tag{17-21}$$

donde B generalmente se denomina la *función de disponibilidad y* el término $T_o \Delta S_{irr}$ se conoce con el nombre de *trabajo perdido*[4] $L\ W$. Por tanto

$$\Delta B = \sum (1 - T_o/T_i)Q_i + \sum (-W_s) - LW \tag{17-22}$$

El término en el que interviene Q_i es idéntico a (17-17) y corresponde al trabajo equivalente que podría generarse suministrando Q; desde un reservorio de calor a T_i hacia una máquina térmica reversible que evacúa hacia un medio infínito a T_o.

Es conveniente combinar este trabajo equivalente con el trabajo de árbol para obtener un consumo de trabajo neto

$$(-W_{net}) = \sum (1 - T_o/T_i)Q_i + \sum (-W_s)$$
$$= \Delta B + LW \tag{17-23}$$

Para un proceso reversible de separación, $L\,W = 0$ y $(-W_{net}) = \text{AB}$. Para un proceso real de separación, $L\,W > 0$, $(-W_{net}) > \text{AB}$, y se puede definir una eficacia termodinámica como la relación entre la variación de la función de disponibilidad y el consumo de trabajo neto para el proceso real, con tal de que AB sea positivo

$$\eta = \frac{\Delta B}{(-W_{net})} \qquad \text{si AB} = (+) \tag{17-24}$$

Si todas las corrientes entran y salen del proceso como gases a la misma temperatura y presión, forman disoluciones gaseosas ideales y siguen la ley del gas ideal, $(-W_{min})$ en (17-9) es igual a ΔB. Si todas las corrientes entran y salen del proceso como líquidos a la misma temperatura y la misma baja presión, $-W_{min}$ en (17-11) es igual a AB. Si no se dan estas condiciones AB ha de calcularse a partir de las entalpías y entropías de las corrientes de entrada y salida.

Para procesos en los que intervienen operaciones distintas de etapas de separación AB puede ser negativo, lo cual indica que sería posible obtener trabajo útil en un proceso reversible. En este caso, para el proceso real todavía se cumplirá que $L\,W > 0$ y $(-W_{net}) > \text{AB}$. Sin embargo, la eficacia termodinámica habría de definirse ahora como la relación entre el consumo de trabajo neto para el proceso real y el cambio en la función de disponibilidad.

$$\eta = \frac{(-W_{net})}{\text{AB}} \qquad \text{si AB} = (-) \tag{17-25}$$

La aplicación de (17-25) puede conducir a eficacias negativas cuando $L\,W > -|\Delta B|$.

Ejemplo 17.3 En la Fig. 17.5 se muestra un proceso real, pero no óptimo, para la separación de propileno-propano especificada en la Fig. 17.2 del Ejemplo 17.1. El proceso es una modificación de otro tratado por Tyreus y Luyben.[5] Se utiliza la destilación convencional con una presión en cola de 300 psia, de forma que se puede utilizar agua de refrigeración para condensar el vapor en cabeza para reflujo. Puesto que la volatilidad relativa es baja, variando desde 1,08 a 1,14 desde la etapa superior a la etapa de cola, es preciso utilizar una relación de reflujo 15,9 para operar cerca del reflujo máximo. A causa de la elevada pureza de los productos y la baja volatilidad relativa se necesitan 200 etapas para una eficacia de platos del 100%. Utilizando un espaciado entre los platos de 24 in. es preciso dividir el separador en dos columnas en serie. Por tanto, además de la bomba de reflujo se requiere una bomba entre las dos columnas. La caída de presión total para las dos columnas es de 20

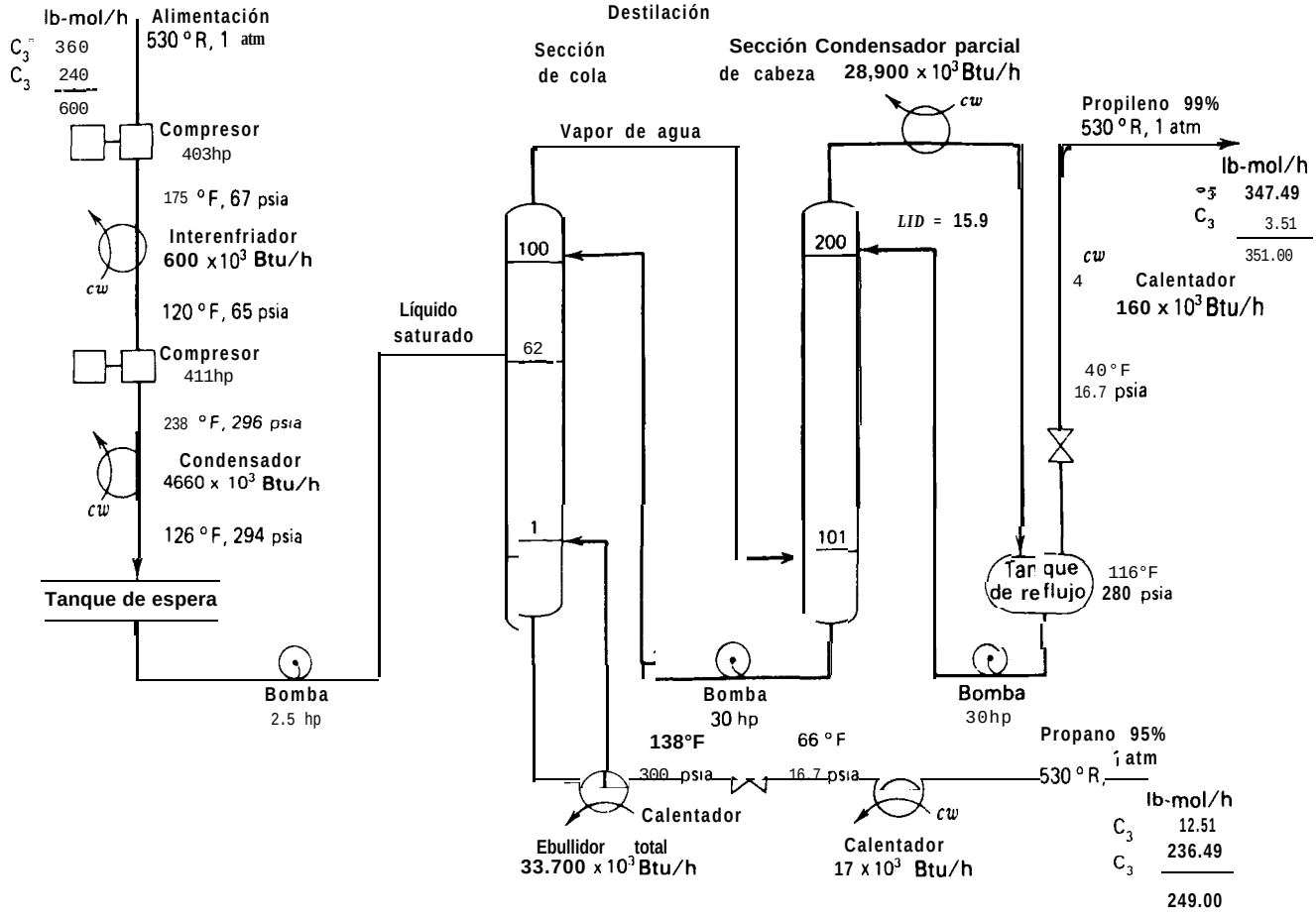


Figura 17.5 Separación de propileno-propano por destilación a alta presión.

Tabla 17.1 Consumo de trabajo neto para el Ejemplo 17.3

Parte del equipo	Flujo de trabajo comunicado por los alrededores, hp	Flujo de transmisión de calor hacia el proceso, Btu/h	Porcentaje de transmisión de calor disponible para trabajo	Flujo equivalente de trabajo comunicado al proceso, Btu/h
Compresor 1	403	—	—	1,030,000
Compresor 2	411	—	—	1,050,000
Bomba de introducción de la alimentación	2.5	—	—	6,400
Bomba intercolumnas	30	—	—	76,000
Bomba de reflujo	30	—	—	76,000
Ebullidor total	—	33,700,000	22.1	7,433,800
Condensador parcial	—	−28,900,000	0.0	0
Interenfriador	—	−600,000	0.0	0
Postenfriador-condensador	—	−4,660,000	0.0	0
Calentador de propano	—	17,000	0.0	0
Calentador de propileno	—	160,000	0.0	0
Válvulas	0	—	—	0
			CONSUMO DE TRABAJO NETO	≅ 9,672,200 Btu/h

psia. La alimentación, en condiciones ambientales, se comprime hasta la presión de entrada en la columna utilizando dos etapas isentrópicas con un sistema de refrigeración entre las mismas. El vapor-procedente de la segunda etapa del compresor se enfría, se condensa y se envía a un tanque de espera, desde el cual se bombea a la sección de agotamiento de la columna de destilación. Los productos en fase de vapor, para las condiciones ambientales especificadas, se obtienen utilizando un condensador parcial y un ebullidor total, con válvulas adiabáticas para la disminución de presión hasta el ambiente. Las temperaturas a la salida de las válvulas son inferiores a la ambiente, de forma que se necesitan calentadores para llevar los productos hasta dicha temperatura.

Se necesitan dos reservorios de calor externos al sistema de proceso. Uno de ellos es agua para el interenfriador, postenfriador, condensador parcial, calentador de propano y calentador de propileno. Aunque la temperatura del agua de refrigeración aumenta al pasar a través de estos cambiadores **de** calor, seleccionaremos una única temperatura media de 70°F **(530°R),** que corresponde a T_o del medio infinito. El otro reservorio es vapor de agua saturado a 220°F **(680°R)** para el ebullidor total.

Calcúlese el consumo de trabajo neto, la eficacia termodinámica y el trabajo perdido. Discútanse los posibles medios de mejorar la eficacia termodinámica.

Solución. Puesto que las condiciones de la alimentación y de los productos son las del Ejemplo 17.1, $\Delta B = (-W_{min})$ en este ejemplo. El consumo de trabajo neto, en unidades inglesas de calor por hora, se calcula a partir de (17-23) sumando el trabajo de árbol y el trabajo equivalente. Por ejemplo, el trabajo de árbol para la primera etapa del compresor es

$$(-W_s) = (463\ \text{hp})\left(2545\ \frac{\text{Btu}}{\text{hp}\cdot\text{hr}}\right) = 1{,}030{,}000\ \text{Btu/h}$$

En la Tabla 17.1 se dan los resultados de otras contribuciones al trabajo de árbol total.

El trabajo equivalente del ebullidor total se calcula a partir de (17-17) utilizando un valor de T_i de **680°R,** que es la temperatura del vapor de agua saturado. Por tanto,

$$(-W_{eq}) = 33{,}700{,}000\ \text{Btu/hr}\left(1 - \frac{530}{680}\right) = 7{,}433{,}800\ \text{Btu/h}$$

Es decir, el **22,1%** del servicio del ebullidor podría teóricamente convertirse en trabajo mediante una máquina térmica reversible.

Los trabajos equivalentes de los demás cambiadores son cero debido a que T_s en (17-17) (o T_i en 17-23) es igual a T_o.

Según la Tabla 17.1 el consumo de trabajo neto es 9 672 200 **Btu/h.** A partir de (17-24)

$$\eta = (352{,}500)/(9{,}672{,}200) \times 100\% = 3.64\%$$

Según (17-23) el trabajo perdido es

$$L\ W = 9{,}672{,}200 - 352{,}500 = 9.3\ 19{,}700\ \text{Btu/h}$$

o bien

$$\frac{9.3\ 19{,}700}{2545} = 3{,}662\ \text{hp}$$

Posibles métodos para aumentar la eficacia termodinámica consisten en:

1. Reducir la presión de operación de la columna con el fin de disminuir la potencia del compresor.
2. Eliminar el postenfriador-condensador que sigue a la segunda etapa del compresor para reducir el servicio del ebullidor.
3. Substituir las válvulas por máquinas de expansión para producir trabajo.

c l

17.3 Reducción de los requerimientos de energía en destilación

Los mayores costes de energía en los procesos de separación están generalmente relacionados con compresores, ebullidores y condensadores que operan con refrigerantes. Elaborados esquemas para obtener economías de energía en estas partes del equipo han recibido mucha atención y han sido estudiados por Robinson y Gilliland[2] y King.[6] Desafortunadamente, estos esquemas conducen con frecuencia a inversiones adicionales en el equipo superiores a la disminución que se consigue de los costes de operación. Sin embargo, como los costes de operación han aumentado últimamente de una forma más rápida que los costes del equipo, en esta sección se tratan diversos esquemas que aparecen en la bibliografía reciente y que prometen ser económicamente viables para algunos procesos a gran escala.

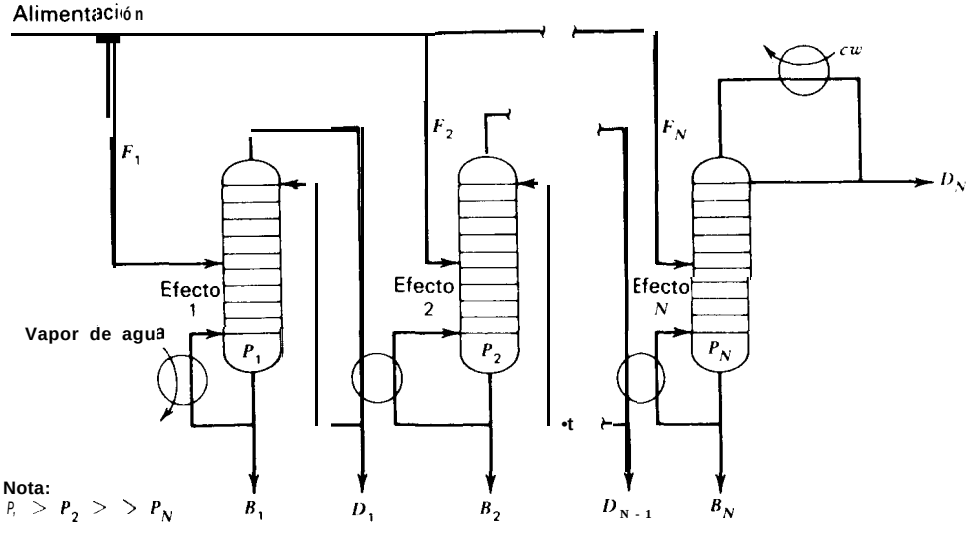


Figura 17.6 Destilación de múltiple efecto.

Destilación de múltiple efecto

En la Fig. 17.6 se muestra un esquema general de la destilación de múltiple efecto. La alimentación se divide, de una forma más o menos igual, entre las N columnas que operan en paralelo pero a diferentes presiones. Reduciendo sucesivamente las presiones de operación de las columnas de izquierda a derecha, el vapor de cabeza procedente de una columna de presión más alta puede condensar en el ebullidor de una columna que opera a presión más baja. Si se equilibran los servicios del condensador y el ebullidor de columnas adyacentes, solamente se requerirán servicios en el ebullidor de la columna de presión más alta y en el condensador de la columna de presión más baja. El número de efectos y las presiones de las columnas han de ser tales que proporcionen unas razonables fuerzas impulsoras de temperatura en los ebullidores de la segunda y demás columnas hasta la N; que se evite el acercamiento a la temperatura crítica o de descomposición; y permitir, si es posible, el empleo de vapor de agua en el ebullidor de la primera columna y agua de refrigeración en el condensador del efecto N. Cuando la volatilidad relativa permanece esencialmente constante para el intervalo de presiones de operación, los requerimientos de calor para un sistema de N efectos se reduce a un valor $1/N$ del que se precisa para un sistema de un solo efecto.

Tyreus y Luyben[5] investigaron la aplicación de la destilación de doble efecto a la separación de metano1 y agua y al problema de separación de propano de la Fig. 17.2. En la Fig. 17.7* se muestra un proceso para este último caso, que debe compararse con el caso de simple efecto que se muestra en la Fig. 17.5. En la Tabla 17.2 se resumen los cálculos para el consumo de trabajo neto del proceso de destilación de doble efecto utilizando los mismos reservorios de calor que en el Ejemplo 17.3. La eficacia termodinámica que resulta para el proceso de doble efecto es 5,50% en comparación de 3,64% calculado en el Ejemplo 17.3 para el proceso de simple efecto. El trabajo perdido se reduce en un 35% desde 3 662 hp hasta 2 378 hp.

Quizás es de mayor interés práctico comparar los costes diarios de operación de los procesos de doble y simple efecto para la separación de propileno-propano. Se suponen los siguientes costes y uso de motores eléctricos para todos los compresores y bombas.

Servicio	Coste	Coste equivalente, $/10^6 Btu
Vapor (saturado a 17.2 psia, condensado a la misma presión)	$1.60/1000 lb	1.66
Agua de refrigeración (aumento de 20 °F)	$0.04/ 1000 gal	0.24
Electricidad	$0.04/kWh	11.72

* Cada torre de la Fig. 17.7 debería dividirse en dos secciones en la forma que se indica en la Fig. 17.5. En la Fig. 17.7 no se representan las bombas de liquido, los tanques de espera, ni los tanques de reflujo que son necesarios.

Tabla 17.2 Consumo de trabajo neto para el proceso de doble efecto de la Fig. 17.7

Parte del equipo	Flujo de trabajo realizado por los alrededores, hp	Flujo de transmisión de calor hacia el proceso, Btu/h	Porcentaje de transmisión de calor disponible para trabajo	Flujo equivalente de trabajo comunicado al proceso, Btu/h
Compresor 1	403	—	—	1,030,000
Compresor 2	411	—	—	1,050,000
Compresor 3	43	—	—	110,000
Bomba de alimentación del efecto 1	1.3	—	—	3.300
Bomba de alimentación del efecto 2	1.2	—	—	3.100
Bomba intercolumnas del efecto 1	22	—	—	56,000
Bomba de reflujo del efecto 1	22	—	—	56,000
Bomba intercolumnas del efecto 2	16	—	—	41,000
Bomba de reflujo del efecto 2	16	—	—	41,000
Ebullidor total	—	18,200,000	22.1	4,014,700
Condensador parcial	—	−15,590,000	0	0
Interenfriador 1	—	−600,000	0	0
Condensador 1	—	−2,400,000	0	0
Interenfriador 2	—	-771,ooo	0	0
Condensador 2	—	−1,285,000	0	0
Calentador de propano	—	17,000	0	0
Calentador de propileno	—	160,000	0	0
Válvulas	0	—	—	0

CONSUMO NETO DE TRABAJO ≅ 6,405,100 Btu/h

Tomando como base un día de operación de 24 horas, los costes que resultan en la Tabla 17.3 presentan una reducción del 30% para el esquema de doble efecto de la Fig. 17.7 en comparación del esquema de simple efecto de la Fig. 17.5. El ahorro potencial anual (350 días de operación al año) es de 228 600 $/año, que es una relación razonable de recuperación del inmovilizado adicional que se requiere para el esquema de doble efecto.

Bombas de calor para destilación a baja temperatura

En vez de establecer la presión de una columna de destilación a un nivel suficientemente elevado para permitir el uso de agua de refrigeración en el condensador de cabeza, se puede especificar una presión menor y utilizar un fluido refrigerante en el condensador. Por ejemplo, la separación de propileno-propano, tal como se especifica en la Fig. 17.2, se puede realizar por destilación a baja temperatura, con una presión en cabeza de la columna de 100 psia, tal como se muestra en la Fig. 17.8, si se dispone un sistema de alimentación como el que se indica en la Fig. 17.9. En este caso la mezcla de alimentación se comprime en dos etapas con un interenfriador. Un condensador que opera con un fluido de refrigeración, y que está precedido de un postenfriador que opera con agua, genera una alimentación de líquido saturado para la operación de destilación. En la Fig. 17.8 es preciso suministrar refrigerante al condensador parcial para condensar el vapor de cabeza y obtener reflujo a 43°F. A 100 psia, la volatilidad relativa media entre el propileno y el propano es 1,20, que es 8,1% superior que el valor de 1,11 para la presión nominal de 300 psia de la operación de destilación de la Fig. 17.5. La mayor volatilidad relativa disminuye el número de platos desde 200 a 115 y la relación de reflujo desde 15,9 hasta 8,76, con los correspondientes descensos en los servicios del condensador y el ebullidor.

Tabla 17.3 Proceso de destilación de doble efecto para la separación de propileno-propano

	Costes, $/día	
Servicio	Esquema de simple efecto (Fig. 17.5)	Esquema de doble efecto (Fig. 17.7)
Vapor	1341	724
Agua de refrigeración	198	120
Electricidad	628	670
TOTAL	2167	1514

De acuerdo con los estudios de Freshwater[7] y Null,[8] los requerimientos energéticos de las operaciones de destilación a baja temperatura pueden con frecuencia reducirse manteniendo un simple efecto y utilizando una bomba de calor para "bombear" calor desde el condensador al ebullidor. En la Fig. 17.10 se muestran tres es-

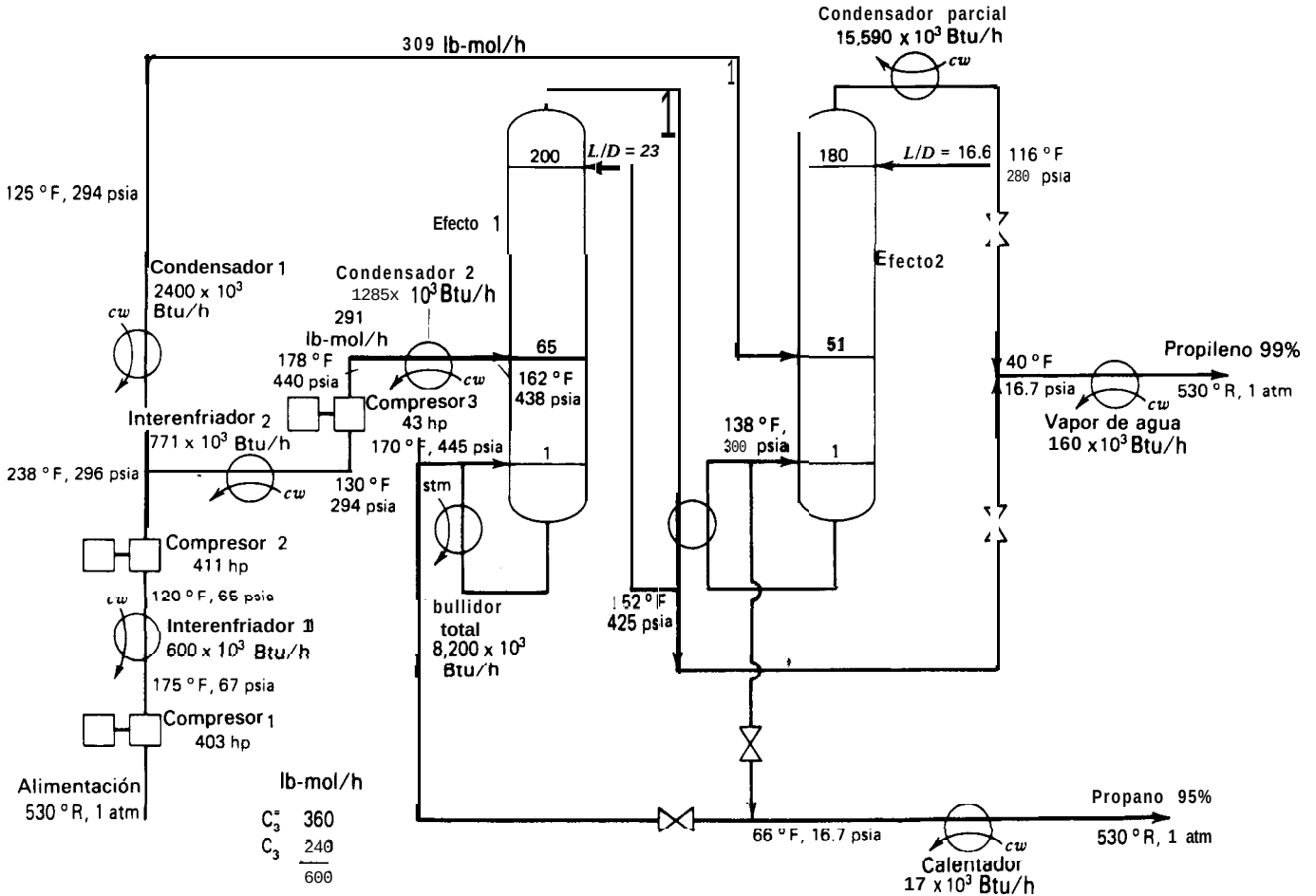


Figura 17.7 Proceso de **destilación de doble** efecto para el proceso de separación de propileno-propano

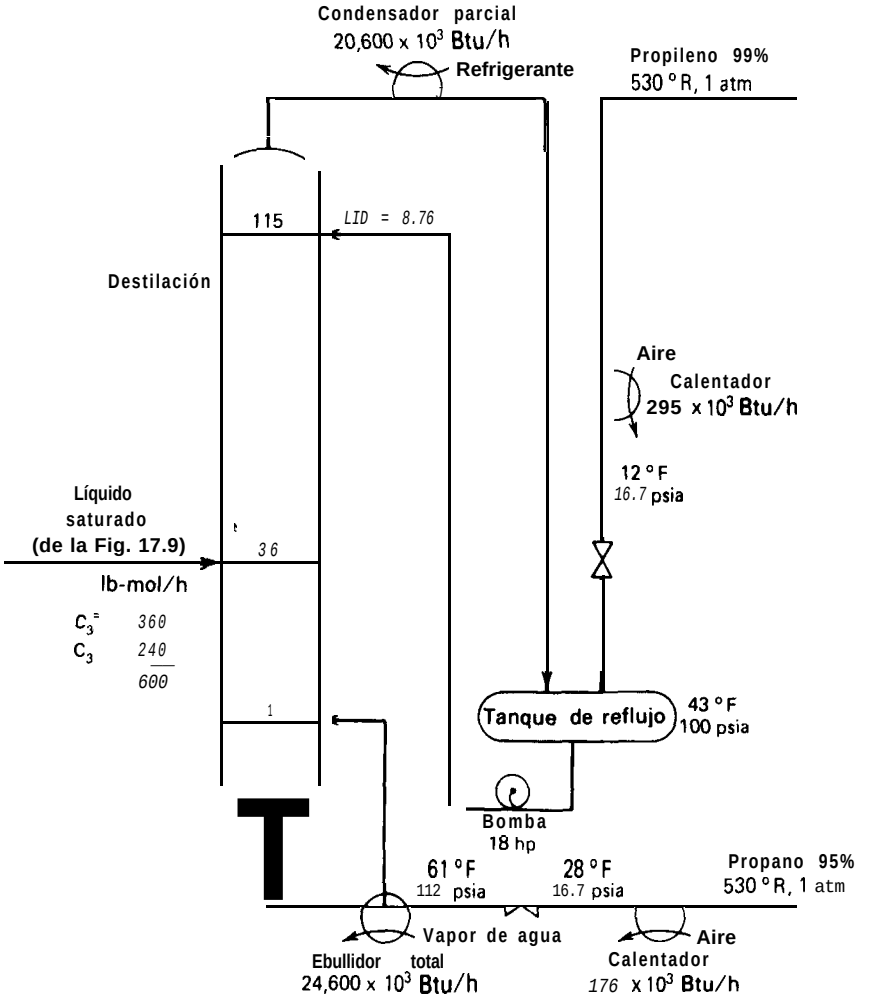


Figura 17.8 Destilación convencional a baja temperatura para la separación del sistema propileno-propano.

quemas básicos propuestos por Null. En todos ellos se utiliza una válvula de expansión y un compresor para modificar las temperaturas de condensación y/o ebullición, de forma que el calor liberado en el condensador puede utilizarse para suministrar el calor que se requiere en el ebullidor. Aunque no se muestran en la Fig. 17.10, cuando los servicios del condensador y el ebullidor no se igualan pueden necesitarse condensadores o ebullidores auxiliares.

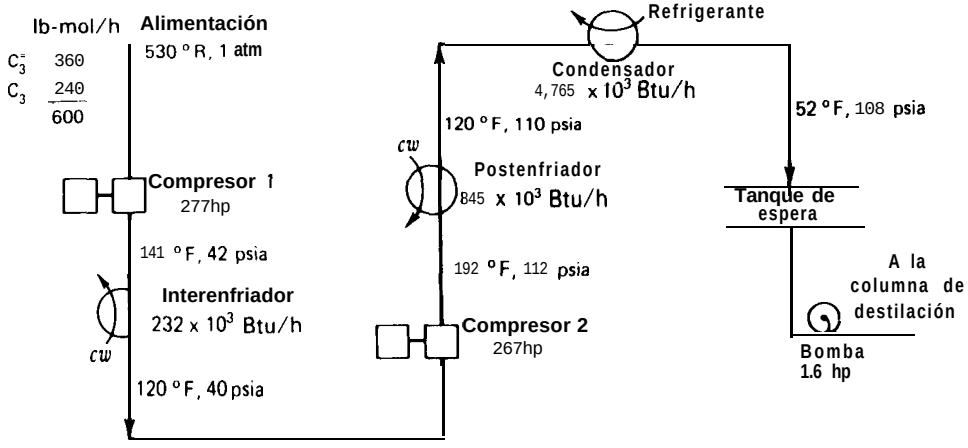


Figura 17.9 Sistema de alimentación para separación de propileno-propano por destilación a 100 psia.

En **el esquema** más sencillo se utiliza un refrigerante externo en ciclo cerrado con el condensador de cabeza y el ebullidor de cola. El primero de ellos es el evaporador del refrigerante y el segundo el condensador del mismo. En la Fig. 17. ll se muestra la aplicación del esquema al problema de separación de propileno-propano de la Fig. 17.2. El propano se utiliza como refrigerante externo. Evaporándolo a 35°F y condensándolo a 110°F se equilibran exactamente los servicios necesarios del condensador parcial y el ebullidor total. Así, en vez de agua de refrigeración y vapor, se requieren 1 572 hp (suponiendo compresión isentrópica del refrigerante).

Cuando el destilado es un buen refrigerante se puede utilizar el esquema de la Fig. 17.10*b*. El vapor de cabeza de la columna se comprime de forma que su temperatura de condensación es superiora la temperatura de ebullición del producto de colas de la columna. El calor liberado en la condensación del vapor de cabeza de la columna puede entonces utilizarse en el calderín de ebullición. El condensado que sale del calderín de ebullición se somete a flash a través de una válvula de expansión hasta la presión de cabeza de la columna para proporcionar el reflujo y el producto destilado. El exceso de vapor se recircula al compresor. Este esquema se conoce generalmente como ***recompresión de vapor, y*** su aplicación a la separación de propileno-propano se muestra en la Fig. 17.12, donde el vapor de cabeza, que se comprime hasta 215 psia, resulta insuficiente para suministrar todo el calor necesario en el ebullidor total. En consecuencia, se incorpora un ebullidor auxiliar calentado con vapor de agua.

Cuando el producto de colas es un buen refrigerante, el esquema de la Fig. 17. 10*c* es un posible candidato para reducir el consumo de energía. El líquido de colas se somete a flash a través de la válvula de expansión hasta una presión correspondiente

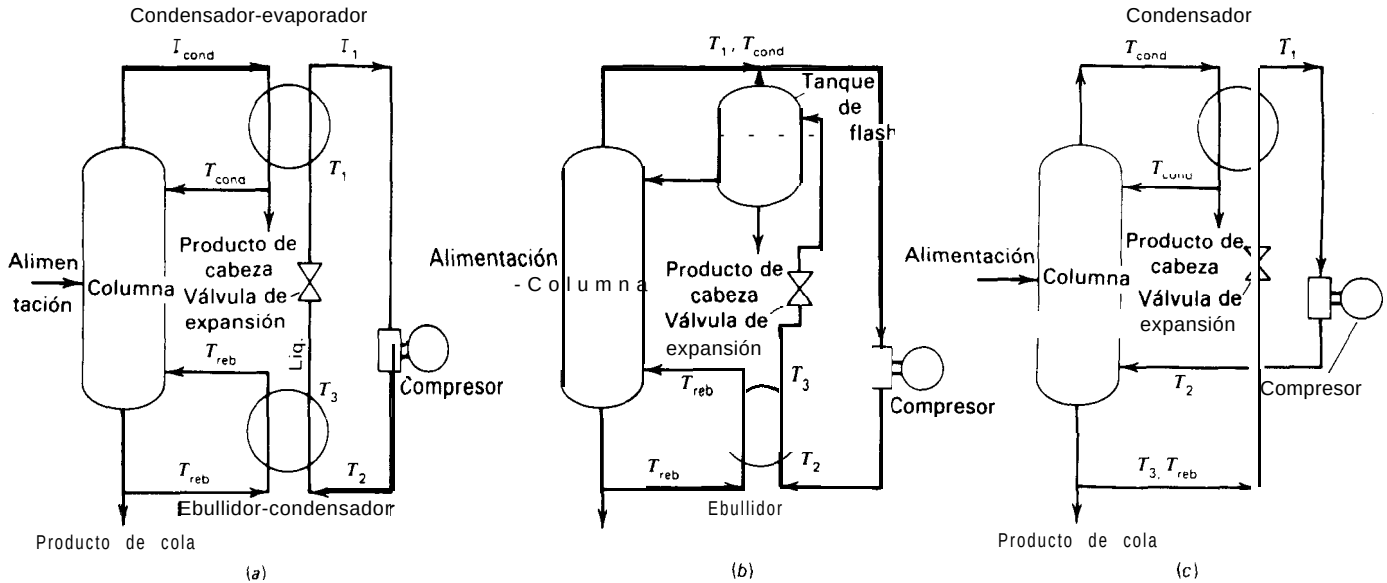


Figura 17.10 Utilización de bombas de calor en destilación (a) Bomba de calor con refrigerante externo. (6) Bomba de calor con recompresión del vapor de cabeza. (c) Bomba de calor con ebullidor por flash del líquido. [H. R. Null, *Chem. Eng. Progr.*, 72 (7), 58-64 (1976)]

a una temperatura de saturación del destilado. El condensador de cabeza actúa entonces también como ebullidor. El vapor producido en el condensador se comprime hasta la presión de cola para su entrada en la columna. La Fig. 17.13 muestra la aplicación de este esquema al problema de separación del sistema propileno-propano. El líquido de colas se somete a flash hasta 72 psia para retirar el calor que se requiere en el condensador. El calor adicional comunicado durante la compresión isentrópica es insuficiente para compensar la diferencia entre los servicios del condensador y del ebullidor. Por tanto, se necesita un ebullidor auxiliar calentado con vapor.

En la Tabla 17.4 se presenta una comparación de la eficacia termodinámica y los costes diarios de operación para los esquemas de separación propileno-propano que se muestran en las Figs. 17.8, 17.9, 17.10, 17.11, 17.12 y 17.13. Como base se toma el uso de vapor de agua a 220°F, donde se necesita,* los mismos costes de operación utilizados anteriormente para los cálculos de la Tabla 17.3, un coste despreciable del aire utilizado en el calentamiento y el ciclo externo de refrigeración de propano que se muestra en la Fig. 17.14, en el que el refrigerante se evapora a 35°F. Este cicla se utiliza en el condensador de la Fig. 17.9 y en el condensador parcial de la Fig. 17.8. La mejor eficacia termodinámica se alcanza con el esquema de la bomba de calor utilizando un ebullidor con el flash del líquido. La eficacia del 8,10%, aunque baja, es considerablemente mayor que el valor de 3,64% para el proceso de destilación a alta presión de la Fig. 17.5. Los otros dos esquemas de bomba de calor tienen eficacias significativamente menores que la mejor eficacia. Los costes diarios de operación para los tres esquemas de bomba de calor son significativamente menores que en la destilación convencional a baja temperatura. La disposición de bomba de calor utilizando ebullidor con el flash de líquido también conduce al menor coste diario de operación, que a su vez es también significativamente menor que el coste del esquema de doble efecto que se indica en la Tabla 17.3.

Destilación con ebullición y reflujo secundarios

En la destilación convencional solamente se comunica calor en el ebullidor del fondo de la columna, donde la temperatura es más elevada, y solamente se retira calor en el condensador situado en la parte superior de la columna, donde la temperatura es más baja. A causa de la baja eficacia termodinámica de la destilación convencional, de que los costes de calefacción aumentan con la temperatura y de que los costes de enfriamiento aumentan al disminuir la temperatura, con frecuencia se toma en consideración el uso de intercondensadores e interebullidores que operan a niveles intermedios de temperatura, tal como se muestra en la Fig. 17.15*a*, especialmente cuando existen grandes diferencias de temperatura entre ambos extremos de la columna. Tal como demostraron Petterson y Wells,' el ahorro en los costes de calefacción y refrigeración tienden a compensarse algo con los costes del inmovilizado adicional.

* Esta temperatura produciría ebullición de película del propano a 61°F en los ebullidores, en cuyo caso el vapor de agua se puede utilizar indirectamente para calentar agua. un aceite u otro medio de calefacción para los ebullidores.

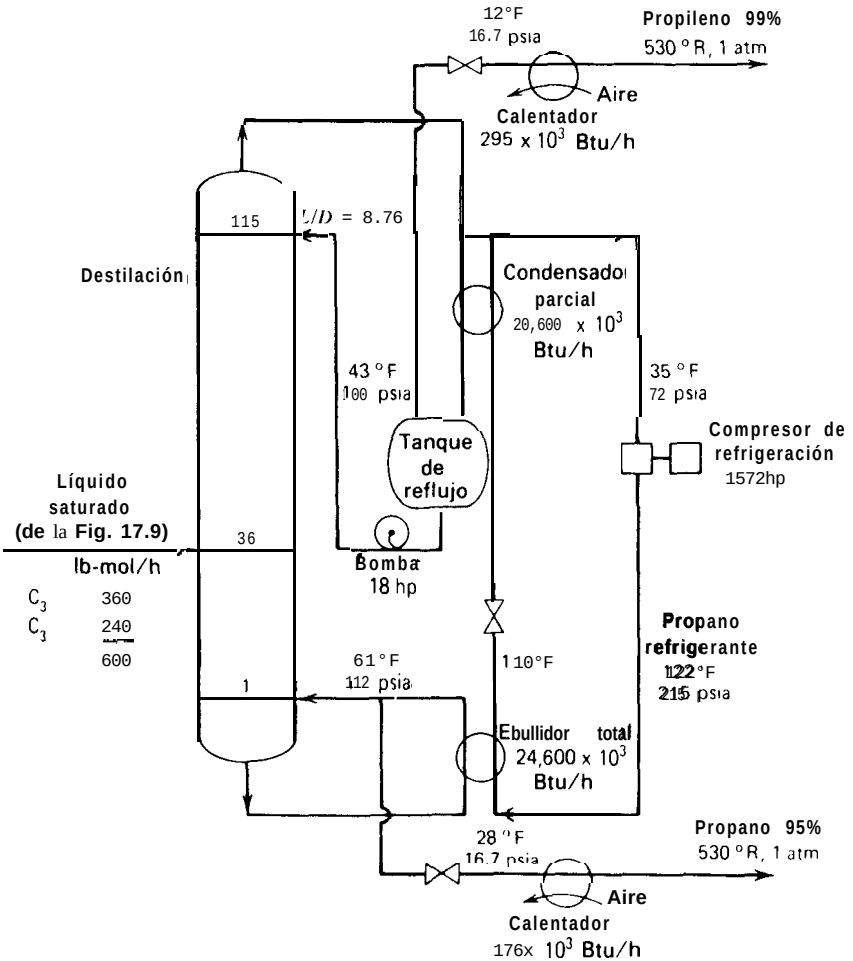


Figura 17.11 Destilación a baja temperatura utilizando bomba de calor con refrigerante externo de propano para la separación del sistema propileno-propano.

Se puede conseguir una mejora adicional si se incorpora una bomba de calor entre el intercondensador y el interebullidor, tal como ha sido tratado por Freshwater[10] y se muestra en la Fig. 17.1%. Flower y Jackson[11] indican que la eficacia termodinámica de una tal disposición de bombeo de calor se puede mejorar utilizando un gran número de bombas de calor colocadas, por ejemplo, tal como se muestra en la Fig., 17.16, de forma que se acumule el suministro y retirada de calor en la co-

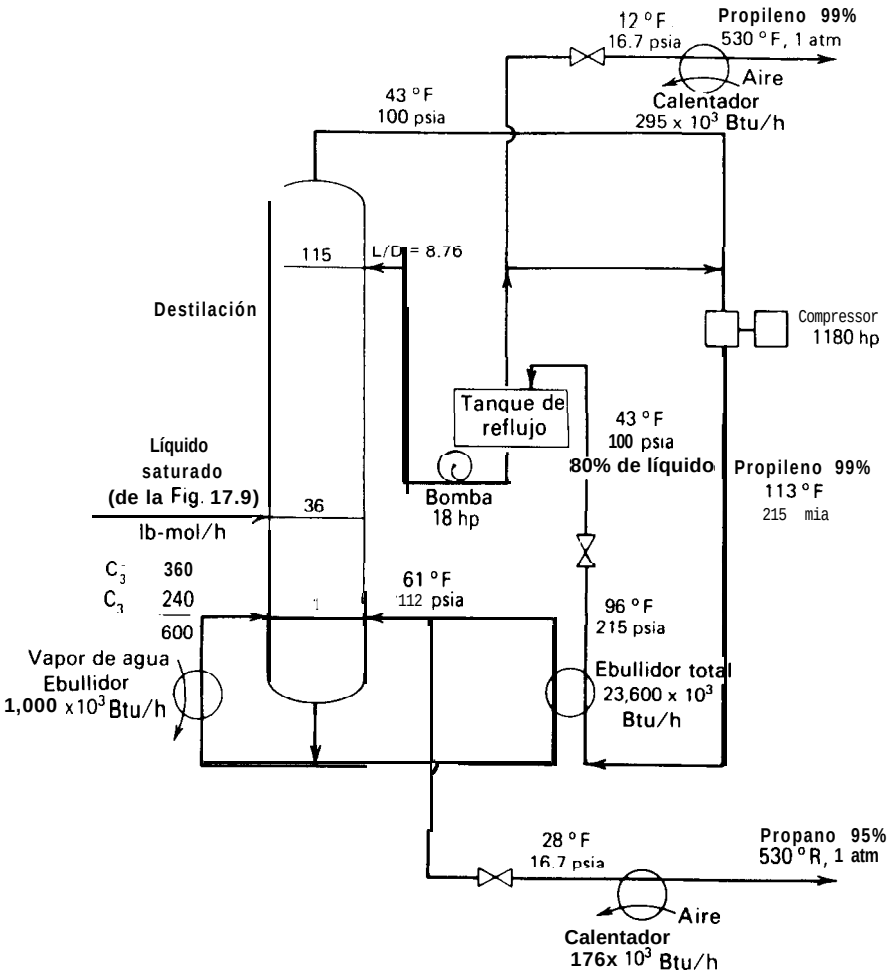


Figura **17.12** Destilación a baja temperatura utilizando bomba de calor con compresión **del** vapor de cabeza para la separación del sistema propileno-propano.

lumna lo más cerca posible a una región próxima al punto de alimentación. Así, la mayor parte del calor se bombea a través de muchas pequeñas diferencias de temperatura, y el reflujo y la ebullición se generan en la región central de la columna. Un método alternativo para generar ebullición y reflujo secundarios, denominado ***destilación SRV***, ha sido desarrollado y evaluado por Mah, Nicholas y Wodnik,[12] y figura en **una** patente de Haselden.[13] En este esquema, que se muestra en la Fig. 17.17,

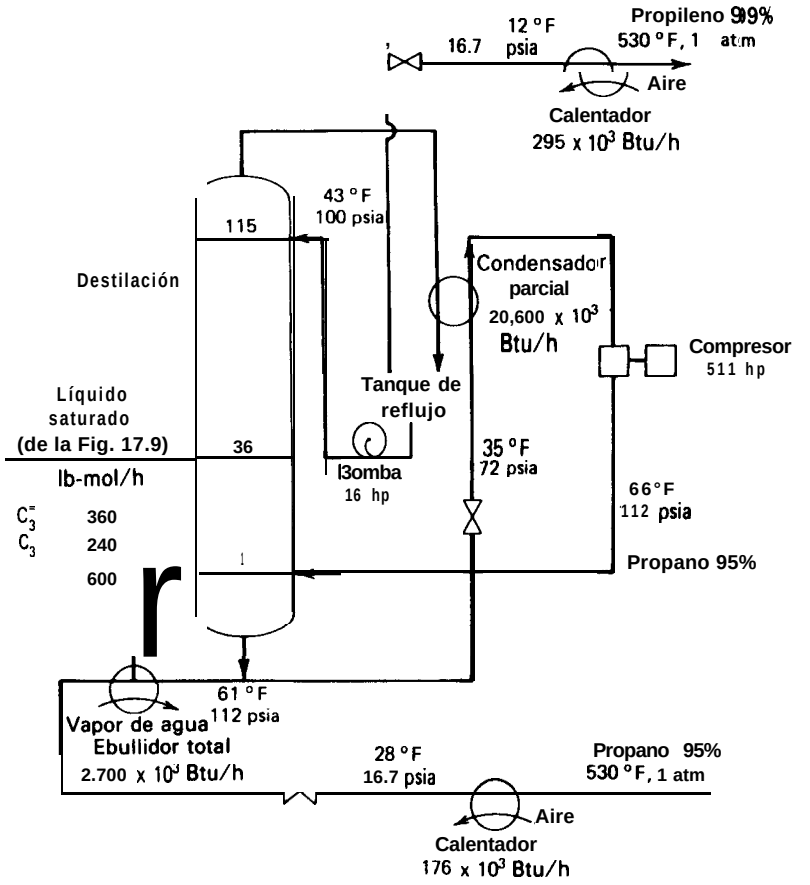


Figura 17.13 Destilación a baja temperatura utilizando bomba de calor con ebullidor de flash del líquido para la separación del sistema propileno-propano.

la sección de rectificación de la columna opera a una presión superior a la de la sección de agotamiento. La diferencia de presión es tal que la temperatura que resulta permite la transmisión de calor entre las parejas de etapas que se deseen en las dos secciones. Como consecuencia de la distribución de manantiales y sumideros de calor a lo largo de la columna, los servicios del condensador de cabeza y el ebullidor de cola se reducen notablemente y se substituyen por etapas intermedias de intercambio de calor, de tal forma que el flujo de líquido de reflujo aumenta continuamente a medida que desciende en la sección de rectificación, y el flujo de vapor aumenta a medida que asciende en la sección de agotamiento. Tomando como base la

Tabla 17.4 Eficacia termodinámica y costes diarios de operación para la separación de propileno-propano a baja temperatura

	Convencional" (Fig. 17.8)	Bomba de calor con refrigerante externo', (Fig. 17.11)	Bomba de calor con compresión del vapor de cabeza', (Fig. 17.12)	Bomba de calor con ebullidor de flash del líquido", (fig. 17.13)
Eficacia termodinámica, porcentaje	2.81	5.46	6.21	8.10
Costes, $/día				
Vapor de agua	980	0	40	108
Agua de refrigeración	184	40	40	40
Electricidad	1928	1815	1535	1056
TOTAL	3092	1855	1615	1204

'Incluye la preparación de la alimentación de la Fig. 17.9 y el ciclo de refrigeración de la Fig. 17.14.

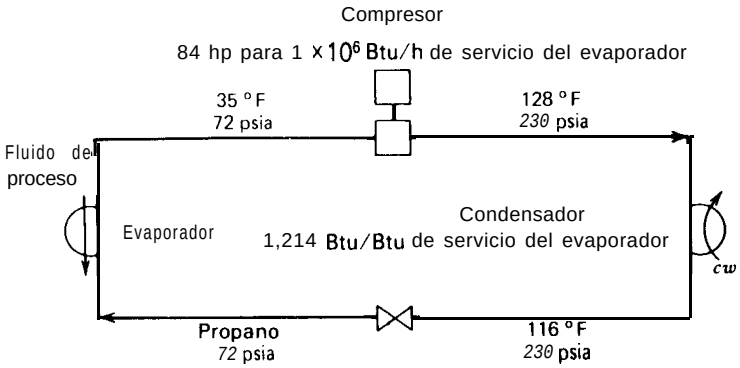


Figura 17.14 Ciclo externo de refrigeración.

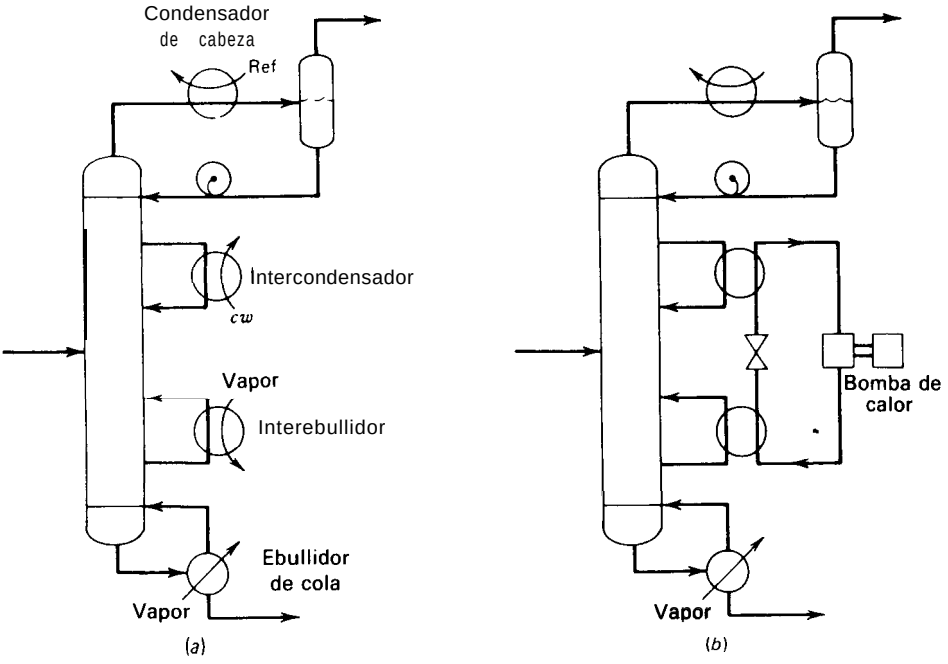


Figura 17.15 Uso de intercondensador e interebullidor. (n) Sin bomba de calor. *(b)* **Con bomba de calor.**

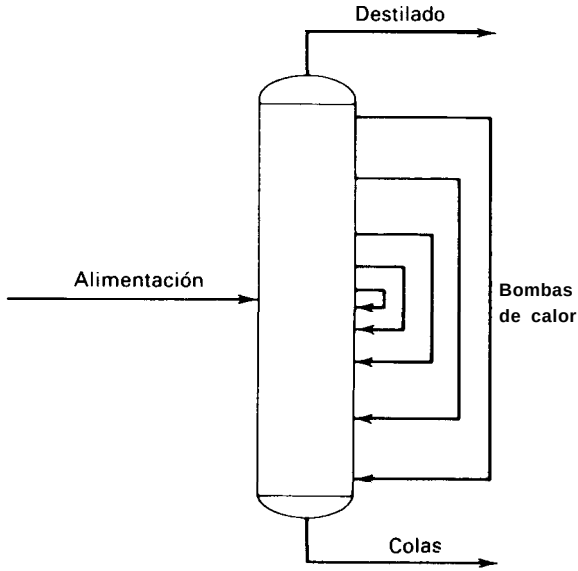


Figura 17.16 Esquema de múltiple bomba de calor.

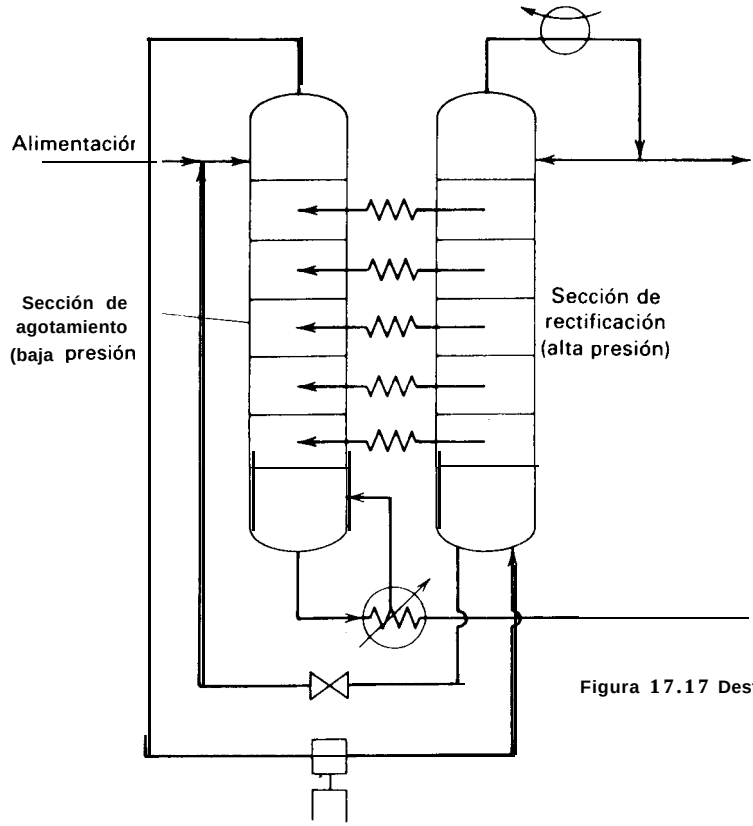


Figura 17.17 Destilación SRV.

reducción global del servicio necesario, la destilación SRV se presenta como particularmente atractiva para la separación criogénica en productos prácticamente puros de mezclas con temperaturas de ebullición próximas.

Integración del intercambio de calor

Cuando la alimentación que entra en una columna de destilación es un líquido subenfriado y/o existe una gran diferencia de temperatura entre las partes superior e inferior de la columna, con frecuencia se utilizan los productos para precalentar la alimentación y reducir así el servicio del ebullidor. En la Fig. 17.18 se muestra un ejemplo de dos columnas de destilación, donde se utilizan tres productos para precalentar la alimentación de la primera columna.

Tales secuencias de columnas de destilación pueden proporcionar oportunidades adicionales para conservar la energía mediante intercambio de calor entre el condensador de una columna y el ebullidor de otra columna. Ejemplos de estos esquemas y métodos para determinar las secuencias óptimas de integración energética de columnas de destilación con dos productos se pueden encontrar en Rathore, Van Wormer y Powers[14] y en Umeda, Niida y Shiroko.[15] Secuencias conteniendo columnas diferentes de las convencionales de dos productos han sido evaluadas por Tedder y Rudd.[16]

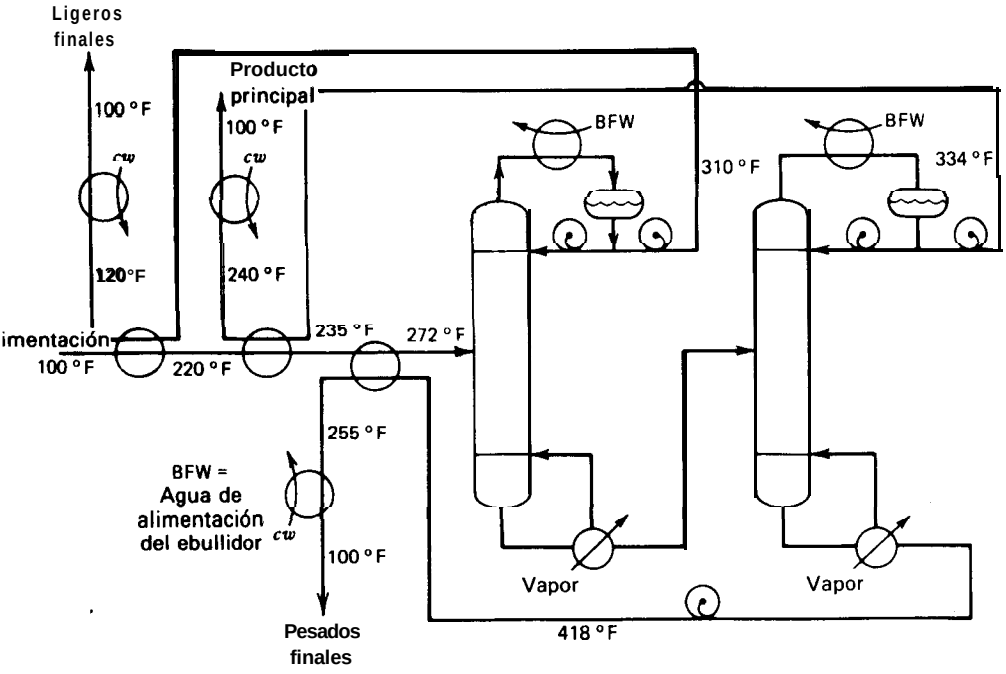


Figura **17.18** Destilación con integración de calor.

Referencias bibliográficas

1. Dodge, B. F., and C. Housum, *Trans. AZChE,* 19, 117–151 (1927).
2. Robinson, C. S., and E. R. Gilliland, *Elements of Fractional Distillation,* 4th ed, McGraw-Hill Book Co., New York, 1950, 162-174.
3. Denbigh, K. G., *Chem. Eng. Sri., 6,* 1-9 (1956).
4. de Nevers, N., and J. D. Seader, "Mechanical Lost Work, Thermodynamic Lost Work, and Thermodynamic Efficiencies of Proceses," paper presented at the AIChE 86th National Meeting, Houston, Texas, April l-5, 1979.
5. Tyreus, B. D., and W. L. Luyben, *Hydrocarbon* Processing, 54 (7), 93-% (1975).
6. King, C. J., *Separation Processes,* McGraw-Hill Book Co., New York, 1971, Chapter 13.
7. Freshwater, D. C., *Trans. Znstn. Chem. Eng., 29,* 149–160 (1951).
8. Null, H. R., *Chem. Eng. Prog., 72* (7), 58–64 (1976).
9. Petterson, W. C., and T. A. Wells, *Chem. Eng., 84* (20), *78-86 (1977).*
10. Freshwater, D. C., *Brit. Chem. Eng.,* 6, 388-391 (1961).
11. Flower, J. R., and R. Jackson, *Trans. Znstn. Chem. Eng., 42,* T249–T258 (1964).
12. Mah, R. S. H., J. J. Nicholas, and R. B. Wodnik, *AZChE J., 23,* 651–658 (1977).
13. Haselden, G. G., U.S. Patent 4,025,398; May 24, 1977.
14. Rathore, R. N. S., K. A. Van Wormer, and G. J. Powers, *AZChE J., 20,* 940-950 (1974).
15. Umeda, T., K. Niida, and K. Shiroko, "A Thermodynamic Approach to Heat Integration in Distillation Systems," paper presented at the 85th National Meeting of AIChE, June 4-8, 1978, Philadelphia, Pa.
16. Tedder, D. W., and D. R. Rudd, *AZChE J., 24,* 303-315 (1978).

Problemas

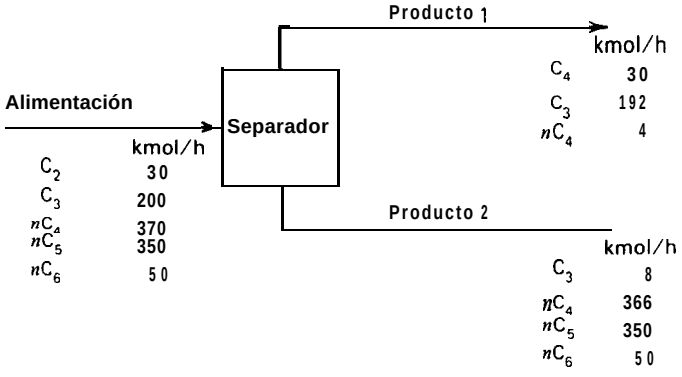
17.1 Considérese una mezcla binaria gaseosa ideal a T_o. Calcúlese y represéntese la función de trabajo mínimo adimensional como una función de la composición de la alimentación para:

(a) Una separación perfecta
(b) Una separación en productos con una pureza de 98 moles %
(c) Una separación en productos con una pureza de 90 moles %

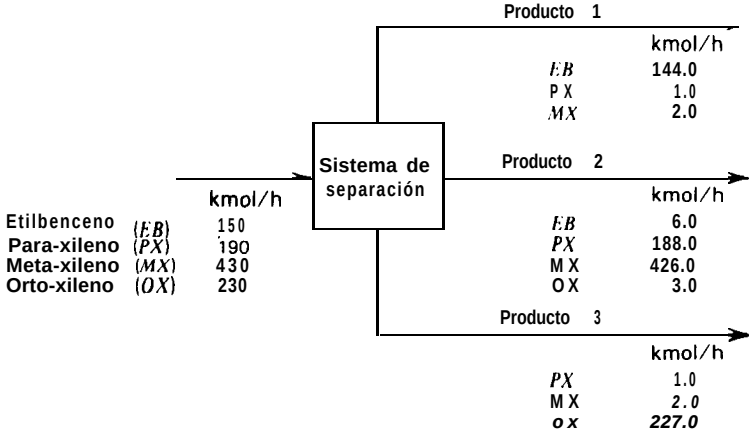
¿Cuál es la sensibilidad del trabajo mínimo de separación con respecto a las composiciones de los productos?

17.2 Compruébese, por cálculo, que el valor máximo de la función de trabajo mínimo adimensional para una mezcla binaria gaseosa ideal a T_o corresponde a una mezcla equimolar.

17.3 Calcúlese el flujo mínimo de trabajo, en vatios, para la separación gaseosa, en condiciones ambientales, que se indica en el siguiente diagrama.



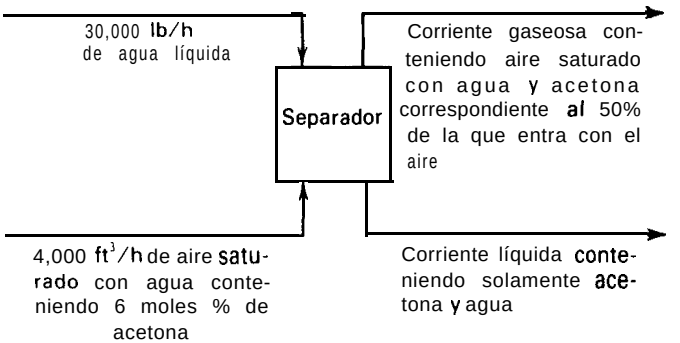
17.4 Calcúlese el flujo mínimo de trabajo, en vatios, para la separación gaseosa, en condiciones ambientales, que se indica en el siguiente diagrama.



17.5 Para la separación en fase líquida, en condiciones ambientales, de una mezcla de 35 moles % de acetona (1) en agua (2) para obtener como productos acetona de 99 moles % y agua de 98 moles %, calcúlese el flujo mínimo de **trabajo** en vatios/kmol de alimentación. Los coeficientes de actividad de la fase líquida a las condiciones ambientales se correlacionan razonablemente bien mediante las ecuaciones de van Laar (5-26) con $A_{12} = 2{,}0$ y $A_{21} = 1{,}7$. ¿Cuál sería el flujo mínimo de trabajo si **la acetona** y el agua formasen una disolución líquida ideal?

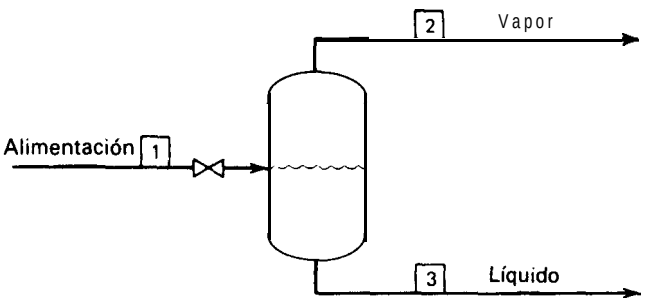
17.6 Para la separación en condiciones ambientales (25°C, 1 atm) que se indica más abajo,

calcúlese el flujo mínimo de trabajo en vatios. Los coeficientes de actividad para el sistema acetona-agua se dan en el Problema 17.5.



17.7 Para la operación adiabática de flash que se indica más abajo, calcúlese:

(a) La variación de la función de disponibilidad ($T_o = 100°F$)
(b) El consumo de trabajo neto
(c) El trabajo perdido
(d) La eficacia termodinámica

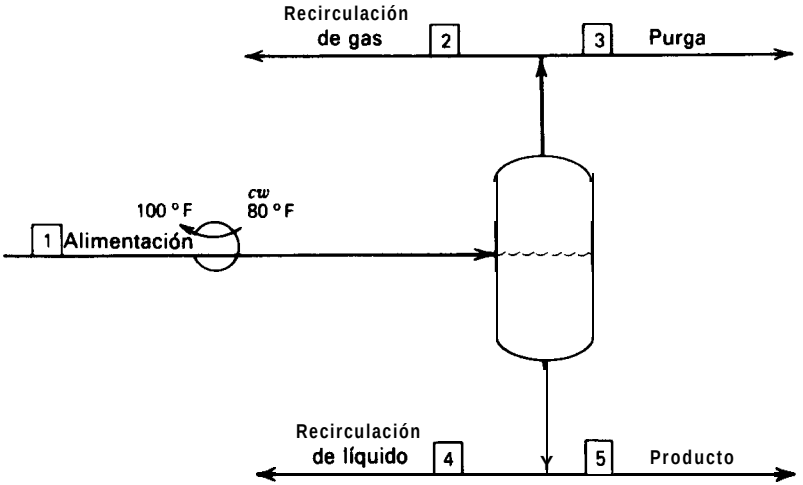


	Flujo, lb-mol/h		
	Corriente 1	Corriente 2	Corriente 3
H_2	0.98	0.95	0.03
N_2	0.22	0.21	0.01
Benceno	0.08	0	0.08
Ciclohexano	91.92	0.69	91.23

	Corriente 1	Corriente 2	Corriente 3
Temperatura, °F	120	119.9	119.9
presión, psia	300	15	15
Entalpía, 1000 Btu/h	−3642.05	−14.27	−3627.78
Entropía, 1000 Btu/h. °R	4.920	0.094	4.860

17.8 Un condensador parcial opera tal como se indica más abajo. Suponiendo $T_o = 70°F$, calcúlese:

(a) El servicio del condensador
(b) La variación de la función de disponibilidad
(c) El consumo de trabajo neto
(d) El trabajo perdido
(e) La eficacia termodinámica



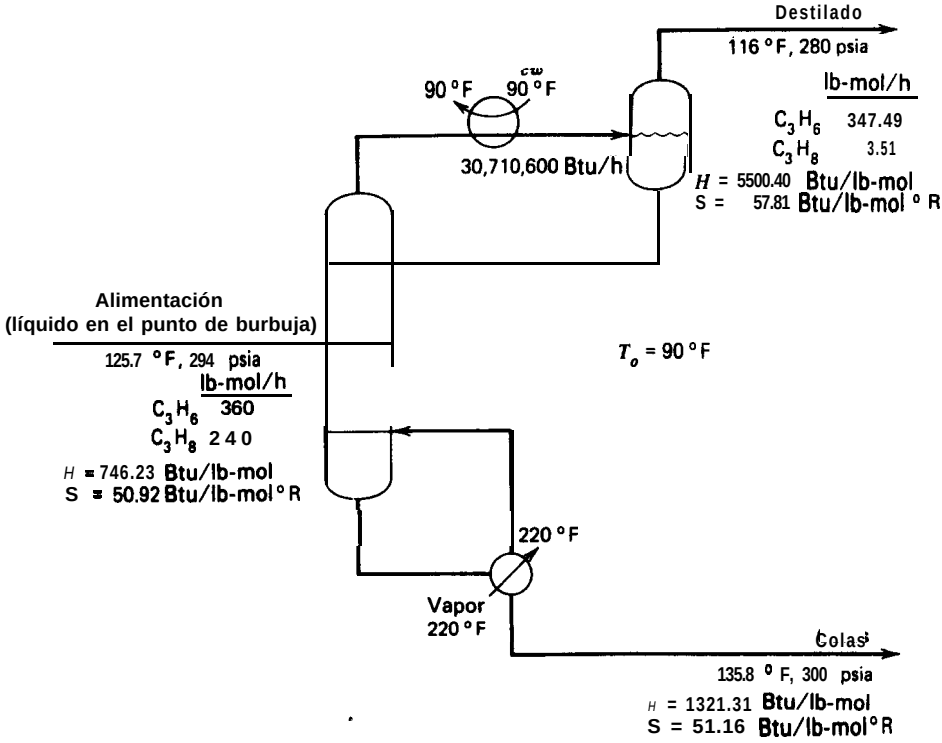
	Flujo, lb-mol/h				
	Corriente 1	Corriente 2	Corriente 3	Corriente 4	Corriente 5
H_2	72.53	65.15	5.80	0.60	0.98
N_2	7.98	7.01	0.62	0.13	0.22
Benceno	0.13	0	0	0.05	0.08
Ciclohexano	150.00	1.61	0.14	56.33	91.92

	Corriente 1	Corriente 2	Corriente 3	Corriente 4	Corriente 5
Temperatura, °F	392	120	120	120	120
Presión, psia	315	300	300	300	300
Entalpía, 1000 Btu/h	-2303.29	241.16	21.61	-223 1.84	-3642.05
Entropía, 1000 Btu/h. °R	14.68	2.13	0.19	3.02	4.92

17.9 Para la separación de propileno-propano que se indica más abajo, calcúlese:

(a) Servicio del ebullidor (el servicio del condensador está dado)

(b) La variación de la función de disponibilidad
(c) El consumo de trabajo neto
(d) El trabajo perdido
(e) La eficacia termodinámica



17.10. Para el balance de materia ajustado del Ejemplo 15.2, tal como se muestra en la Fig. 15.9 (pero utilizando la correlación de Chao-Seader para la correlación de las propiedades termodinámicas), las temperaturas, entalpias y entropías de las corrientes son las que se indican a continuación.

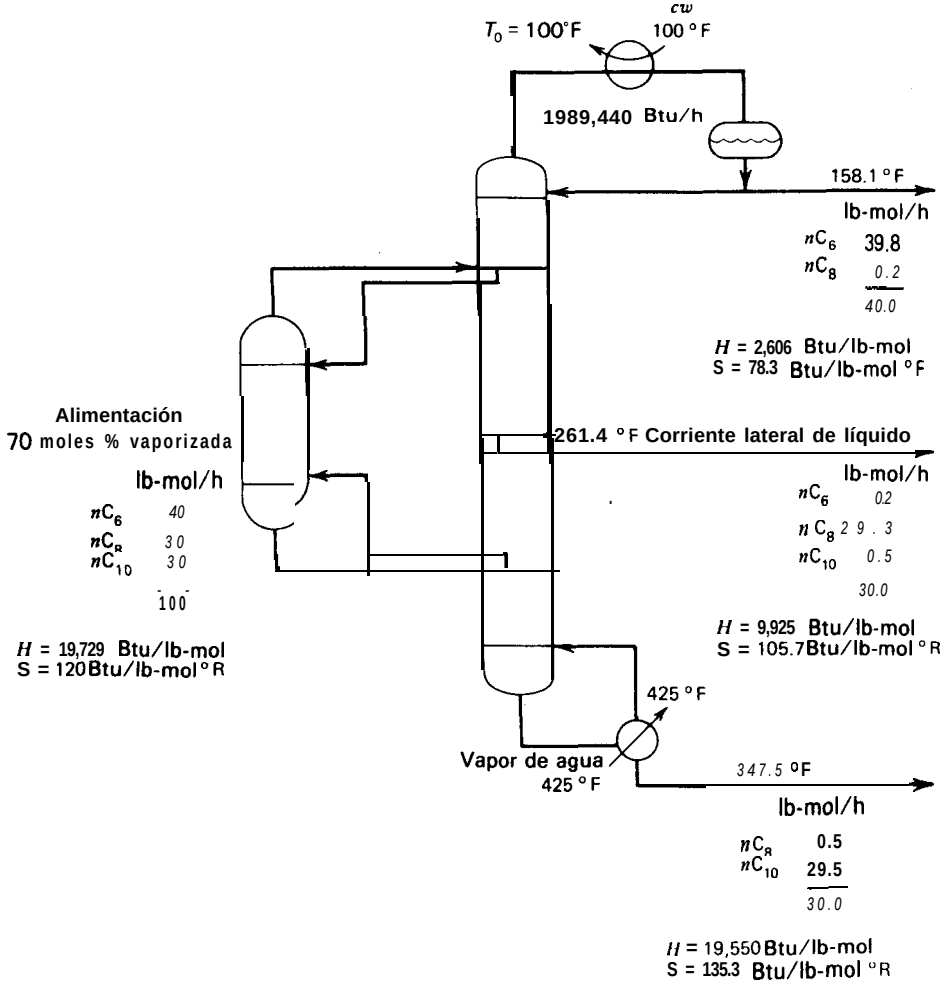
	Alimentación	Vapor destilado	Líquido de colas
Temperatura, °F	150.0	17.03	171.73
Entalpía, 1000 Btu/h	4054.36	1849.78	563.06
Entropía, 1000 Btu/h. °R	41.61	23.42	14.54

Si el servicio del condensador es de 5 000 000 Btu/h y está enfriado por un refrigerante a la temperatura de 0°F, la pérdida de calor en la columna es 100 000 Btu/h, el ebullidor está calentado con vapor a temperatura constante de 250°F, y la temperatura del medio infinito es 80°F, calcúlese:

(a) El servicio del ebullidor
(b) La variación de la función de disponibilidad
(c) El consumo de trabajo neto
(d) El trabajo perdido
(e) La eficacia termodinámica

17.11 Una mezcla ternaria de hidrocarburos, $n\mathrm{C}_6$, $n\mathrm{C}_8$ y $n\mathrm{C}_{10}$ se separan por destilación acoplada térmicamente. Para el diseño que se muestra más abajo, calcúlese:

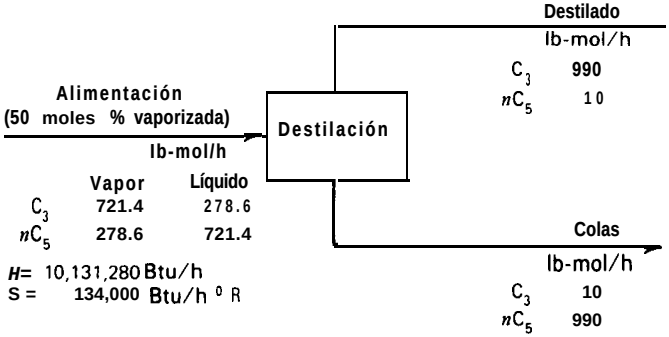
(a) El servicio del ebullidor
(b) El cambio de la función de disponibilidad
(c) El consumo de trabajo neto
(d) El trabajo perdido
(e) La eficacia termodinámica



17.12 Tal como se indica en el diagrama que sigue, ha de separarse por destilación una mezcla de propano y n-pentano. Se han de realizar dos diseños por el método de Ponchan-Savarit. En el primero de ellos se utiliza un condensador total del vapor de cabeza y un ebullidor parcial de colas, utilizando reflujo saturado con un flujo doble del valor mínimo. En el segundo diseño se utiliza un condensador total de cabeza, un intercondensador un interebullidor y un ebullidor parcial de cola, de acuerdo con la representación de la Fig. 17.15*a*, de tal forma que los servicios de los condensadores combinados del segundo diseño son iguales al servicio del condensador de cabeza del primer diseño. Para ambos diseños supónganse temperaturas del medio refrigerante que dan lugar a una diferencia de 10°F en cada condensador y temperaturas del medio de calefacción que dan lugar a una diferencia de 80°F en cada ebullidor. Las localizaciones del intercondensador y el interebullidor se estudiarán cuidadosamente. Para cada diseño, calcúlese:

(a) Variación de la función de disponibilidad (T_o = 100°F)
(b) Consumo de trabajo neto
(c) Trabajo perdido
(d) Eficacia termodinámica

Compárense y coméntense los dos diseños.



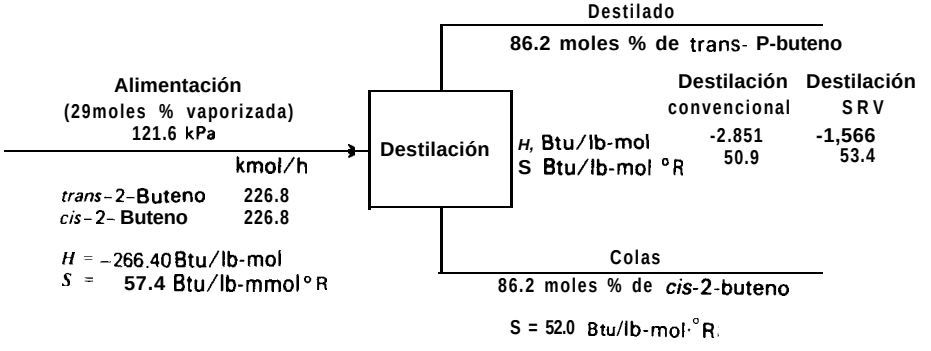
A continuación se dan los datos termodinámicos de equilibrio

			Entalpía 1000 Btu/lb-mol		Entropía 1000 Btu/lb-mol. °R	
x_{C_3}	y_{C_3}	T, °F	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido
0.9900	*0.9990*	59.2	5.652	1.140	0.060	0.047
0.9500	0.9946	62.1	5.722	1.074	0.060	0.048
0.9000	0.9885	65.9	5.815	− 0.983	*0.060*	0.049
0.7000	0.9542	83.6	6.280	− 0.515	0.062	0.054
0.5000	0.8890	107.2	7.005	0.213	0.064	0.059
0.3000	0.7456	141.0	8.337	1.414	0.069	0.064
0.1000	0.3775	192.2	11.362	3.515	0.079	0.070
0.0500	0.21 16	208.6	12.691	4.258	0.083	0.072
0.0100	0.0464	223.0	14.021	4.933	0.086	0.073

17.13 Mah, Nicholas y Wodnik [*AIChE J.*, 23, 651-658 (1977)] consideran la separación de *trans*-2-buteno a partir de cis-2-buteno tanto por destilación convencional como por destilación SRV para las especificaciones que se indican en el esquema que figura más abajo. Su último esquema de destilación es como el de la Fig. 17.17, excepto que se coloca un enfriador directamente después de la válvula para llevar la mezcla de dos fases, que se origina por la caída de presión en la válvula, hasta su punto de burbuja. A continuación se presentan los resultados de sus cálculos, basados en el empleo de un método de Wang-Henke modificado

	Destilación convencional	*Destilación SRV*
Presión del rectificador, kPa	121.6	293.8
Temperatura del destilado, °K	219.9	306.0
Servicio del condensador, W	29.392×10^6	16.905×10^6
Presión del agotador, kPa	121.6	121.6
Temperaturade colas, °K	281.5	281.5
Servicio del ebullidor, W	30.023×10^6	19.484×10^6
Servicio del compresor, W	—	2.864×10^6
Servicio del enfriador de válvulas, W	—	4.684×10^6
Temperatura a la salida de la válvula, °K	—	280.7

Supóngase que el medio de calefacción está a 331,5°K y que se dispone de un medio de refrigeración con un acercamiento mínimo de temperaturas de 5,6°K.



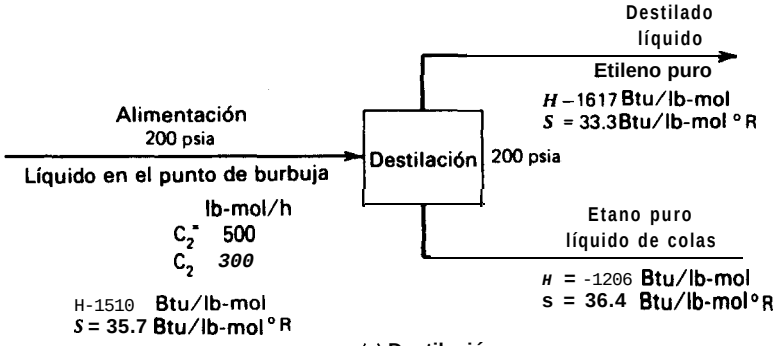
Calcúlese para este esquema:

(a) El cambio de la función de disponibilidad ($T_o = 299{,}8°K$)
(b) El consumo de trabajo neto
(c) El trabajo perdido
(d) La eficacia termodinámica

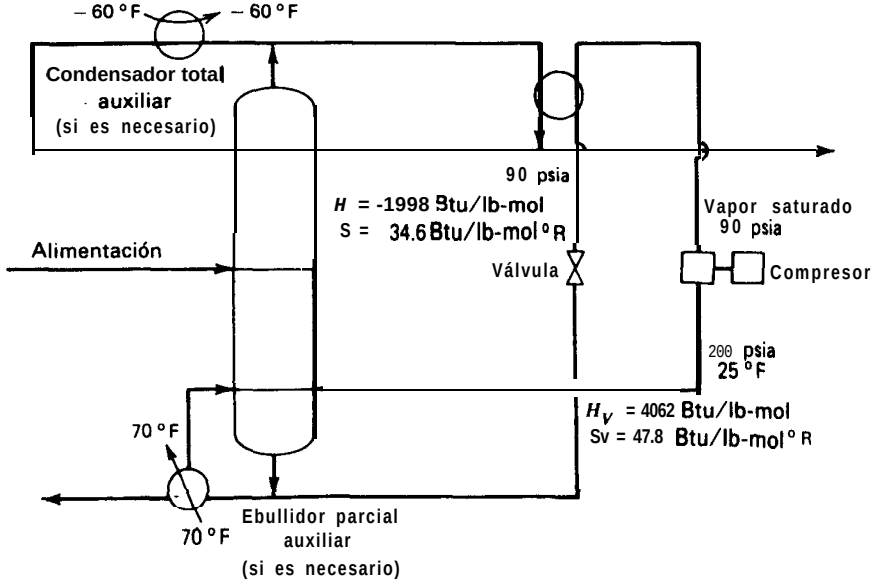
17.14 Considérese la hipotética separación perfecta de una mezcla de etileno y metano en productos puros por destilación, tal como se indica más adelante. Se tendrán en cuenta dos esquemas: destilación convencional y destilación utilizando una bomba de calor con ebullidor del líquido de flash. En ambos casos la columna operará a la presión

de 200 psia, para la cual la volatilidad relativa media es 1,55. Se utilizará una relación de reflujo 1,10 veces el valor mínimo calculado por la ecuación de Undetwood. Más adelante se indican otras condiciones para el esquema que utiliza ebullidor con el líquido de flash. Calcúlese para cada esquema:

(a) La variación de la función de disponibilidad (T_o = 100°F)
(b) El consumo de trabajo neto
(c) El trabajo perdido
(d) La eficacia termodinámica



(*a*) Destilación



(*b*) Esquema con flash del líquido del ebullidor

Otros datos termodinámicos son:

	Calor latente de vaporización, Btu/lb-mol
Etileno a 200 psia	4348
Etano a 200 psia	4751
Etano a 90 psia	5473

APÉNDICE

I. Constantes y coeficientes de propiedades físicas

Este apéndice es un banco de datos de propiedades físicas para 176 compuestos, dividido en los grupos de inorgánicos y orgánicos. Dentro de cada grupo se encuentran ordenados por orden alfabético de los elementos en su fórmula empírica. Sin embargo, los productos orgánicos que contienen carbono e hidrógeno están ordenados según la convención del ***Handbook of Chemistry and Physics.***

En la Parte A se presentan las siguientes constantes de propiedades físicas:

M = masa molecular

T_b = temperatura normal de ebullición, °R

T_c = temperatura crítica, °R

P_c = presión crítica, psia

z_c = factor de compresibilidad crítico

ω = factor acéntrico de Pitzer

δ = parámetro de solubilidad de Hildebrand a 25°C, $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$

v_L = volumen molar del líquido a la temperatura del superíndice (°C), cm^3/mol; los valores entre paréntesis son para líquidos hipotéticos.

En la Parte B se indican los coeficientes para las siguientes propiedades físicas:

1. Capacidad calorífica del gas ideal.

$$C^o_{P_V} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4, \quad \text{Btu/lb-mol·°F}.$$

donde $T =$ °F.

2. Presión de vapor de Antoine.

$$\ln \frac{P_i^s}{P_c} = A_1 - \frac{A_2}{T' + A_3}$$

donde P_i^s = presión de vapor y T' = °F.

Un valor de la lista, por ejemplo, como 0,8334 E-3, representa 0,8334 X 10^{-3} ó 0,0008334. La mayoría de los valores de las Partes A y B del Apéndice 1 fueron tomados, con permiso de Monsanto Company, de la colección de datos del programa de simulación FLOWTRAN.*

* Seader, J. D., W. D. Seider y A. C. Pauls, FLOWTRAN *Simulation — An Introduction*, 2nd. ed., CACHE. 77 Massachussets Avenue, Cambridge, MA 02139, 1977.

Parte A

Número	Fórmula empírica	Nombre	M	T_b	T_c	P_c	Z_c	ω	δ	v_L
Productos	*inorgánicos*									
1	Al	Argón	39.948	157.1	271.2	705.4	0.293	-0.0034	5.330	
2	Br_2	Bromo	159.808	597.5	1051.5	1499.0	0.2%	0.1242	Il.442	51.2^{20}
3	CCl_4	Tetracloruro de carbono	153.823	629.5	1001.5	661.3	0.277	0.1938	9.338	97.1^{25}
4	c o	Monóxido de carbono	28.010	147.0	239.3	507.4	0.289	0.048	3.1300	$(35.2)^{25}$
5	$COCl_2$	Fosgeno	98.916	505.3	819.3	823.0	0.279	0.203	8.4170	71.6^{20}
6	CO_2	Dióxido de carbono	44.011	350.4	547.6	1070.5	0.273	0.177	7.1200	$(44.0)^{25}$
7	CS_2	Sulfuro de carbono	76.131	574.9	993.6	1146.3	0.285	0.115	9.8640	58.9"
8	C_2OCl_4	Cloruro de tricloroacetilo	181.833	704.1	1061.4	594.6	0.275	0.359	12.0540	112.2^{20}
9	CIH	Cloruro de hidrógeno	36.461	338.6	584.2	1198.5	0.267	0.133	7.0110	30.6^{-85}
10	Cl_2	Cloro	70.906	430.4	750.9	Il 18.4	0.278	0.0743	8.708	45.4^{-34}
11	HI	Yoduro de hidrógeno	127.912	428.0	761.7	1190.4	0.305	0.0290	8.270	45.6^{-36}
12	H_2	Hidrógeno	2.016	36.7	59.7	190.8	0.321	0.0	0.0	$(31.0)^{25}$
13	H_2O	Agua	18.015	671.7	1165.1	3206.7	0.232	0.3477	18.0	18.1^{20}
14	H_2S	Sulfuro de hidrógeno	34.080	383.1	672.4	1306.5	0.283	0.0868	8.8	34.3^{60}
15	H_3N	Amoniaco	17.031	431.5	730.2	1653.7	0.248	0.2582	12.408	26.7^{0}
16	Ne	Neón	20.183	49.1	80.1	395.3	0.306	-0.0299	0.0	
17	NO	Óxido nítrico	30.006	218.5	324.0	940.5	0.267	0.5877	0.0	
18	NO_2	Dióxido de nitrógeno	46.006	530. 1	775.8	1469.6	0.247	0.8499	16.208	31.8^{20}
19	N_2	Nitrógeno	28.013	139.3	221.3	492.9	0.289	0.0206	4.440	$(53.0)^{25}$
20	N_2O	óxido nitroso	44.013	330.7	557.5	1053.7	0.277	0.1601	5.414	35.9-m
21	O_2	Oxígeno	31.999	162.3	278.6	736.9	0.291	0.0250	4.0	$(28.4)^{25}$
22	O_2S	Dióxido de azufre	64.063	473.7	775.2	1144.8	0.267	0.2402	6.0	44.0^{-10}
23	O_3S	Trióxido de azufre	80.058	572.2	883.6	1196.8	0.252	0.4384	15.329	45.045
Productos	*orgánicos*									
24	$CHCl_3$	Cloroformo	119.378	602.8	965.8	793.6	0.277	0.2117	9.236	80.2"
25	CHN	Cianuro de hidrógeno	27.026	538.0	822.0	718.6	0.172	0.3752	12.192	39.3^{20}
26	CH_2O	Formaldehído	30.026	457.1	747.3	984.6	0.222	0.22%	10.604	36.8^{-20}
27	CH_3Cl	Cloruro de metilo	50.488	448.1	749.3	968.5	0.270	0.1530	8.585	55.2^{20}
28	CH_3I	Yoduro de metilo	141.939	568.2	950.7	1061.1	0.283	0.1925	9.863	62.3"
29	CH_4	Metano	16.043	201.0	343.9	673.1	0.289	0.0	5.680	$(52.0)^{25}$
30	CH_4O	Metanol	32.042	607.8	923.7	1153.6	0.228	0.5556	14.510	40.5^{20}
31	CH_5N	Metilamina	31.058	480.1	774.1	1081.6	0.260	0.2852	10.479	44.2^{-13}
32	C_2HCl_3	Tricloroetileno	131.389	648.1	979.5	727.5	0.278	0.4281	9.263	89.9^{20}

Parte A (continuación)

Número	Fórmula empírica	Nombre	M	T_b	T_c	P_c	Z_c	ω	δ	v_L
Productos orgánicos										
33	C_2HCl_3O	Cloruro de dicloroacetilo	147.388	685.2	1039.1	668.5	0.271	0.3645	12.679	96.2^{16}
34	C_2H_2	Acetileno	26.038	339.	555.0	890.3	0.267	0.1917	5.329	42.3^{-84}
35	$C_2H_3Cl_2O$	Cloruro de cloroacetilo	112.943	687.9	1054.8	740.7	0.255	0.3194	13.856	79.5"
36	C_2H_3Cl	Cloruro de vinilo	62.499	467.0	776.8	714.5	0.266	0.0929	7.717	64.5^{-14}
37	C_2H_3ClO	Cloruro de acetilo	78.498	583.3	914.3	832.7	0.270	0.3238	12.485	71.0^{20}
38	$C_2H_3Cl_3$	1,1,2-Tricloroetano	113.405	969.5	1101.9	701.2	0.267	0.2273	9.628	92.6"'
39	C_2H_3N	Acetonitrilo	41.053	638.6	986.2	701.0	0.194	0.3234	12.049	52.5"'
40	C_2H_4	Etileno	28.054	305.0	509.5	742.2	0.284	0.0872	5.801	$(61.0)^{25}$
41	$C_2H_4Cl_2$	1,1-Dicloroetano	98.960	594.8	941.7	734.8	0.274	0.2450	8.913	84.7^{25}
42	$C_2H_4Cl_2$	1,2-Dicloroetano	98.960	641.9	1010.8	778.9	0.267	0.3064	9.828	79.2^{16}
43	C_2H_4O	Acetaldehído	44.054	528.4	830.	805.3	0.238	0.2882	9.844	56.6^{20}
44	C_2H_4O	óxido de etileno	44.054	510.6	842.7	1043.4	0.260	0.2121	10.271	49.00
45	$C_2H_4O_2$	Ácido acético	60.052	705.0	1070.6	839.	0.220	0.4536	10.05	57.2^{20}
46	$C_2H_4O_2$	Formiato de metilo	60.052	548.9	876.9	870.7	0.259	0.2562	10.018	61.7^{20}
47	C_2H_5Cl	Cloruro de etilo	64.5 15	513.8	828.7	764.2	0.268	0.1918	8.471	75.1'"
48	C_2H_6	Etano	30.070;	332.2	550.0	709.8	0.282	0.1064	6.050	$(68.0)^{25}$
49	C_2H_6O	Dimetiléter	46.069'	447.0	720.1	764.2	0.27	0.1960	7.608	69.1^{20}
50	C_2H_6O	Etanol	46.069	632.1	929.3	925.3	0.250	0.6341	12.915	58.4^{20}
51	$C_2H_6O_2$	Etilenglicol	62.069	847.1	1161.4	1091.9	0.242	0.1177	16.604	55.7^{20}
52	C_2H_6S	Sulfuro de dimetilo	62.130	558.9	905.5	802.4	0.268	0.1951	9.045	73.3^{20}
53	C_2H_6S	Etilmercaptano	62.130	554.7	898.5	796.5	0.271	0.1856	8.933	74.1^{20}
54	C_2H_7N	Etilamina	45.085	521.5	821.1	815.6	0.264	0.286	9.427	66.0^{20}
55	C_3H_3N	Acrilonitrilo	53.064	630.8	934.5	512.9	0.186	0.3853	1.029	65.8'"
56	C_3H_4	Metilacetileno	40.065	449.9	724.3	816.2	0.27	0.2150	8.010	56.7^{-50}
57	C_3H_4	Propadieno	40.065	429.6	721.7	747.2	0.284	0.063	6.854	61.6^{25}
58	C_3H_6	Propileno	42.081	405.8	657.2	667.0	0.279	0.1421	6.208	79.02'
59	C_3H_6O	Acetona	58.080	592.1	917.0	693.7	0.247	0.3035	9.566	73.5^{20}
60	$C_3H_6C_2$	Formiato de etilo	74.080	589.5	915.3	680.4	0.258	0.2784	9.311	79.9^{16}
61	$C_3H_6O_2$	Acetato de metilo	74.080	594.7	912.4	680.9	0.256	0.3269	9.014	79.3^{20}
62	$C_3H_6O_2$	Ácido propiónico	74.080	745.5	1102.8	178.9	0.249	0.5322	12.385	74.6^{20}
63	C_3H_7NO	Dimetilformamida	73.095	767.1	1074.4	683.1	0.236	0.7458	11.775	77.0^{20}
64	C_3H_8	Propano	44.097	416.0	665.9	617.4	0.278	0.1538	6.400	84.0^{25}
65	C_3H_8O	Isopropanol	60.096	639.8	915.0	691.0	0.249	0.6614	11.572	76.5^{20}
66	C_3H_8O	*n*-Propanol	60.096	666.7	966.4	737.1	0.250	0.6111	12.050	74.7^{20}

67	C_3H_9N	Trimetilamina	59.112	496.9	779.9	590.8	0.272	0.2008	7.070	93.4^{20}
68	C_4H_4	Vinilacetileno	52.076	501.7	821.3	704.8	0.264	0.0970	10.229	73.30
69	C_4H_4S	Tiofeno	84.136	643.3	1062.3	705.4	0.246	0.0670	9.654	78.6^{16}
70	C_4H_5N	Metacrilonitrilo	67.091	654.2	998.2	563.3	0.228	0.2823	8.576	83.3^{20}
71	C_4H_6	Dimetilacetileno	54.092	540.4	819.7	737.4	0.270	0.1359	7.937	78.3^{20}
72	C_4H_6	Etilacetileno	54.092	506.3	834.7	683.2	0.269	0.0610	7.937	83.2^{16}
73	C_4H_6	1,2-Butadieno	54.092	511.2	834.7	578.	0.276	0.0987	7.950	83.7^{25}
74	C_4H_6	1,3-Butadieno	54.092	483.8	765.0	628.0	0.272	0.2028	6.940	88.0^{25}
75	C_4H_8	I-Buteno	56.108	480.2	755.3	583.0	0.274	0.2085	6.766	95.6^{25}
76	C_4H_8	*cis*-2-Buteno	56.108	498.3	779.7	610.0	0.272	0.2575	6.760	91.2^{25}
77	C_4H_8	*Isobuteno*	56.108	479.3	752.2	580.0	0.274	0.1975	6.760	95.42'
78	C_4H_8	*trans*-2-Buteno	56.108	493.3	770.7	595.0	0.273	0.2230	6.760	93.8"
79	C_4H_8O	Isobutiraldehído	72.107	606.9	909.7	609.0	0.26 1	0.3800	9.199	91.4^{20}
80	C_4H_8O	Metil-etil-cerona	72.107	635.0	964.2	603.0	0.25	0.3188	9.199	89.6^{20}
81	$C_4H_8O_2$	Ácido *n*-Butírico	88.107	785.6	1130.7	648.1	0.249	0.6030	Il.861	92.0^{20}
82	$C_4H_8O_2$	Acetato de etilo	88.107	630.5	941.9	556.0	0.254	0.3718	8.974	97.8^{20}
83	$C_4H_8O_2$	Propionato de metilo	88.107	635.6	955.1	578.0	0.256	0.3500	9.046	96.3^{20}
84	$C_4H_8O_2$	Formiato de propilo	88.107	638.	968.6	589.3	0.260	0.3154	9.024	96.7^{16}
85	C_4H_9NO	Dimetilacetamida	87.120	792.3	1182.0	583.7	0.230	0.3762	10.788	93.0^{25}
86	C_4H_{10}	Isobutano	58.124	470.6	734.7	529.1	0.276	0.1825	6.730	105.5^{25}
87	C_4H_{10}	n-Butano	58.124	490.8	765.3	550.7	0.274	0.1954	6.634	101.4^{25}
88	$C_4H_{10}O$	Isobutanol	74.123	686.9	985.9	623.0	0.256	0.5917	10.949	92.4^{20}
89	$C_4H_{10}O$	*n*-Butanol	74.123	703.6	1013.2	640.5	0.256	0.5903	Il.440	91.5^{20}
90	$C_4H_{10}O$	*t*-Butanol	74.123	640.0	912.0	576.1	0.255	0.607	10.316	94.2^{20}
91	$C_4H_{10}O$	Dietiléter	74.123	553.9	840.2	523.2	0.264	0.2800	7.544	104.0^{20}
92	$C_4H_{10}O_3$	Dietilenglicol	106.122	933.8	1225.9	668.0	0.244	1.1747	13.551	95.1^{20}
93	$C_5H_4O_2$	Furfural	96.085	782.8	1182.8	714.2	0.243	0.4239	ll.986	82.8^{20}
94	C_5H_{10}	2-Metil-l-buteno	70.135	547.8	850.0	514.4	0.274	0.2000	7.055	108.7^{25}
95	C_5H_{10}	2-Metil-2-buteno	70.135	561.1	870.0	527.6	0.273	0.2120	7.055	106.7^{25}
96	C_5H_{10}	3-Metil-1-buteno	70.135	527.8	831.0	507.0	0.278	0.1490	7.055	112.8^{25}
97	C_5H_{10}	Ciclopentano	70.135	580.4	921.2	655.0	0.274	0.1966	8.010	94.7^{25}
98	C_5H_{10}	1-Penteno	70.135	545.6	853.0	586.0	0.273	0.2198	7.055	110.4^{25}
99	C_5H_{10}	*cis*-2-Penteno	70.135	558.2	860.6	512.0	0.272	0.2060	7.055	107.8^{25}
loo	C_5H_{10}	*trans*-2-Penteno	70.135	557.1	857.0	508.4	0.272	0.2090	7.055	109.0^{25}
101	$C_5H_{10}O$	Dietilcetona	86.134	674.9	1009.7	542.3	0.256	0.3407	8.898	105.8^{20}
102	$C_5H_{10}O_2$	Acetato de *n*-propilo	102.134	674.3	988.9	483.6	0.253	0.3936	8.729	115.1^{20}
103	C_5H_{12}	Isopentano	72.151	541.8	829.8	483.0	0.270	0.2104	7.020	117.4^{25}
104	C_5H_{12}	n-Pentano	72.151	556.6	845.6	489.5	0.269	0.2387	7.020	116.1^{25}
105	C_5H_{12}	Neopentano	72.151	508.8	780.8	464.0	0.276	0.1950	7.020	123.3^{25}
106	$C_6H_3Cl_3$	1,2,4-Triclorobenceno	181.449	876.0	1322.9	578.2	0.262	0.3358	9.956	124.8^{20}

Parte A (continuación)

Número	Fórmula empírica	Nombre	M	T_b	T_c	P_c	Z_c	ω	δ	V_L
Productos orgánicos										
107	$C_6H_4Cl_2$	*m*-Diclorobenceno	147.004	803.1	1231.1	562.9	0.252	0.3073	9.554	114.1^{20}
108	$C_6H_4Cl_2$	*o*-Diclorobenceno	147.004	813.9	1255.1	595.3	0.256	0.2720	9.815	112.6^{20}
109	$C_6H_4Cl_2$	p-Diclorobenceno	147.004	804.7	1232.6	566.5	0.253	0.2822	9.645	117.8^{55}
110	C_6H_5Br	Bromobenceno	157.010	772.9	1206.3	655.4	0.245	0.2508	9.753	105.0^{20}
111	C_6H_5Cl	Clorobenceno	112.559	729.7	1138.3	656.0	0.266	0.2545	9.623	101.8^{20}
112	C_6H_5I	Yodobenceno	204.011	830.7	1298.1	655.8	0.266	0.2470	9.182	110.0^{4}
113	C_6H_6	Benceno	78.114	635.9	1012.7	714.2	0.272	0.2116	9.158	89.4^{25}
114	C_6H_6O	Fenol	94.113	819.0	1251.1	889.	0.279	0.4201	12.106	88.9^{40}
115	C_6H_7N	Anilina	93.129	823.	1257.8	768.6	0.261	0.3830	11.461	91.1^{20}
116	C_6H_{12}	Ciclohexano	84.162	637.0	995.3	591.5	0.272	0.2149	8.193	108.72'
117	C_6H_{12}	Metil-ciclopentano	84.162	621.0	959.0	549.0	0.27	0.2316	7.847	113.1^{25}
118	C_6H_{12}	1-Hexeno	84.162	606.0	920.0	471.7	0.269	0.2463	7.400	125.8^{25}
119	C_6H_{14}	2,2-Dimetilbutano	86.178	581.2	880.9	450.5	0.275	0.2312	6.712	122.7^{25}
120	C_6H_{14}	2,3-Dimetilbutano	86.178	596.1	900.5	455.4	0.272	0.2447	6.967	131.2^{25}
121	C_6H_{14}	n-Hexano	86.178	615.4	914.2	440.0	0.266	0.2972	7.266	131.6^{25}
122	C_6H_{14}	2-Metilpentano	86.178	600.2	896.5	440.1	0.269	0.277	7.018	132.0^{25}
123	C_6H_{14}	3-Metilpentano	86.178	605.6	907.8	453.1	0.270	0.2745	7.132	129.8^{25}
124	$C_6H_{14}O_4$	Trietilenglicol	150.176	1008.7	1282.2	481.0	0.243	1.2715	12.677	133.2^{15}
125	C_7H_8	Tolueno	92.141	790.8	1069.1	587.8	0.263	0.2415	8.914	106.82'
126	C_7H_8O	*o*-Cresol	108.140	835.5	1255.6	726.0	0.272	0.4299	11.139	105.2"
127	C_7H_{14}	Metil-ciclohexano	98.189	673.4	1030.2	504.4	0.27	0.2362	7.825	128.3^{25}
128	C_7H_{14}	Etil-ciclopentano	98.189	677.9	1025.0	492.8	0.268	0.2712	7.739	128.8^{25}
129	C_7H_{14}	1-Hepteno	98.189	660.3	963.9	412.2	0.262	0.3467	7.168	140.920
130	C_7H_{16}	*n*-Heptano	100.205	668.9	972.3	396.9	0.261	0.3403	7.430	147.5^{25}
131	C_8H_8	Estireno	104.152	752.9	1146.4	559.0	0.261	0.2885	9.211	115.0^{20}
132	C_8H_{10}	Etilbenceno	106.168	736.8	11 15.5	540.0	0.265	0.2981	8.783	123.1^{25}
133	C_8H_{10}	*m*-Xileno	106.168	742.	1114.6	510.0	0.264	0.3086	8.818	123.5^{25}
134	C_8H_{10}	o-Xileno	106.168	751.6	1138.0	530.0	0.266	0.2904	8.987	121.22'
135	C_8H_{10}	p-Xileno	106.168	740.7	11 12.8	500.0	0.265	0.3304	8.769	124.0^{25}
136	C_8H_{16}	Etil-ciclohexano	112.216	728.9	1084.7	453.9	0.265	0.3041	7.739	143.1^{25}
137	C_8H_{16}	*n*-Propil-ciclopentano	112.216	727.4	1062.5	406.5	0.253	0.3386	7.894	143.7'6
138	C_8H_{18}	n-Octano	114.232	717.9	1024.9	362.	0.258	0.3992	7.551	163.5^{25}
139	$C_8H_{18}O_5$	Tetraetilenglicol	194.229	1065.8	1432.4	304.4	0.205	0.8162	12.113	172.1^{15}
140	C_9H_8	Indeno	116.163	819.2	1245.5	553.6	0.250	0.3064	9.647	116.6^{20}

141	C_9H_{10}	Indano	118.179	810.3	1225.9	526.6	0.25	0.2912	9.334	122.6^{20}
142	C_9H_{10}	Metilestireno	118.179	797.7	1192.6	500.0	0.255	0.3191	9.002	129.7^{20}
143	C_9H_{12}	1-Etil-2-metilbenceno	120.195	788.7	1172.0	441.0	0.247	0.2970	8.839	136.4"
144	C_9H_{12}	n-Propilbenceno	120.195	778.3	1149.0	464.1	0.261	0.3446	8.661	139.4^{20}
145	C_9H_{18}	n-Propil-ciclohexano	126.243	773.8	1114.5	369.2	0.248	0.3617	7.886	159.2^{20}
146	C_9H_{20}	*n*-Nonano	128.259	763.1	1071.0	331.0	0.254	0.4439	7.649	179.6^{25}
147	$C_{10}H_8$	Naftaleno	128.174	884.0	1347.0	576.1	0.258	0.2934	9.738	132.0^{90}
148	$C_{10}H_{10}$	1-Mctilindeno	130.190	851.7	1266.2	483.0	0.247	0.3291	9.323	
149	$C_{10}H_{10}$	2-Metilindeno	130.190	866.1	1286.2	486.5	0.246	0.3367	9.485	144.1^{20}
150	$C_{10}H_{12}$	Diciclopentadieno	132.206	797.7	1188.7	773.9	0.254	0.2767	8.398	142.1"
151	$C_{10}H_{14}$	*n*-Butilbenceno	134.222	821.6	1188.8	418.7	0.258	0.3929	8.425	156.1^{20}
152	$C_{10}H_{14}$	1,2-Dimetil-3-etilbenceno	134.222	840.8	1224.1	453.6	0.262	0.3968	8.916	
153	$C_{10}H_{20}$	*n*-Butil-ciclohexano	140.27	817.4	1162.4	353.9	0.252	0.4035	7.90	175.5^{20}
154	$C_{10}H_{22}$	n-Decano	142.286	805.1	1114.0	306.0	0.251	0.4869	7.722	196.0^{25}
155	$C_{11}H_{10}$	1-Metilnaftaleno	142.201	932.0	1384.5	517.6	0.254	0.3607	9.770	139.4^{20}
156	$C_{11}H_{10}$	2-Metilnaftaleno	142.201	925.6	1371.4	508.1	0.256	0.3647	9.660	
157	$C_{11}H_{24}$	*n*-Undecano	156.313	844.3	1152.0	282.0	0.248	0.52	7.790	212.225
158	$C_{12}H_8$	Acenaftaleno	152.1%	977.7	1434.5	467.2	0.237	0.3733	10.018	169.3^{16}
159	$C_{12}H_{10}$	Difenilo	154.212	951.1	1420.0	557.0	0.276	0.3638	9.891	155.8"
160	$C_{12}H_{12}$	2,7-Dimetilnaftaleno	156.228	965.1	1400.7	467.4	0.257	0.4232	9.760	
161	$C_{12}H_{14}$	1,2,3-Trimetilindeno	158.244	909.3	1296.4	384.1	0.242	0.4271	8.955	
162	$C_{12}H_{26}$	*n*-Dodecano	170.328	881.0	1188.3	261.6	0.245	0.561	7.840	228.625
163	$C_{13}H_{10}$	Fluoreno	166.223	1027.9	1480.1	434.2	0.234	0.4512	10.136	
164	$C_{13}H_{14}$	1-Metiletilnaftaleno	170.255	986.7	1393.4	408.6	0.233	0.5044	10.03	
165	$C_{13}H_{14}$	2,3,5-Trimetilnaftaleno	170.255	1004.7	1418.9	408.6	0.232	0.5044	10.121	
166	$C_{13}H_{28}$	*n*-Tridecano	184.367	915.5	1219.0	250.0	0.242	0.6002	7.890	244.9^{25}
167	$C_{14}H_{10}$	Fenamtreno	178.234	1103.0	1581.8	420.4	0.228	0.43%	10.524	
168	$C_{14}H_{30}$	*n*-Tetradecano	198.394	948.1	1251.0	230.0	0.240	0.640	7.920	261.3^{25}
169	$C_{15}H_{12}$	1-Fenilindeno	192.261	1071.3	1518.6	391 .o	0.230	0.4644	9.933	
170	$C_{15}H_{14}$	2-Etilfluoreno	194.277	1047.9	1459.9	357.5	0.230	0.5175	9.636	
171	$C_{15}H_{32}$	n-Pentadecano	212.421	978.8	1278.0	220.0	0.237	0.6743	7.960	277.8^{25}
172	$C_{16}H_{10}$	Fluoranteno	202.256	1199.1	1685.9	378.1	0.22	0.4930	10.426	
173	$C_{16}H_{10}$	Pireno	202.256	1143.3	1605.7	378.1	0.224	0.4988	10.222	
174	$C_{16}H_{12}$	1-Fenilnaftaleno	204.272	1076.7	1512.2	381.8	0.228	0.5034	10.283	
175	$C_{16}H_{34}$	*n*-Hexadecano	226.448	1007.9	1305 .o	206.0	0.236	0.7078	7.990	294.1^{25}
176	$C_{18}H_{12}$	Criseno	228.294	1298.1	1788.5	346.4	0.213	0.5676	10.691	

Parte B

Número	Fórmula empírica	Nombre	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	A_1	A_2	A_3
Productos	***inorgánicos***									
1	Ar	Argón	4.9647	*0.0*	*0.0*	*0.0*	*0.0*	5.42578	1499.0	463.9195
2	Br_2	Bromo	8.552	0.8334 E-3	-0.5053 **E-06**	0.1098 E-09	*0.0*	5.53786	5563.552	409.318
3	CCl_4	**Tetracloruro** de carbono	18.36077	0.1932811 E-01	-0.2576049 EM	0.173446 E-07	-0.4549234 E-l	6.199663	6110.034	441.2806
4	CO	**Monóxido** de carbono	6.956012	0.591124 EM	0.5075809 E-06	0.7641183 E-09	-0.6540363 E-12	5.712089	1385.883	462.6165
5	$COCl_2$	Fosgeno	13.76761	0.1093685 **E-01**	-0.1226482 **E-04**	0.7900403 E-08	**−0.2079814 E-11**	5.870425	4545.777	412.5742
6	CO_2	**Dióxido** de carbono	8.398605	-0.6475766 E-02	-0.3555025 E-05	**0.1194595 E-08**	**−0.1851702 E-12**	6.470232	3521.259	455.869
7	CS_2	Sulfuro de carbono	II.63044	0.123864 E-01	**0.4778188 E-05**	-0.8568489 E-08	0.2966357 E-l	6.263774	6389.82	486.9933
8	C_2OCl_4	**Cloruro** de **tricloroacetilo**	23.70705	0.2731643 **E-01**	-0.3266946 **E-04**	0.2107581 E-07	-0.5450088 E-l	5.752994	5751.971	363.6816
9	CIH	Cloruro de hidrógeno	**6.969**	0.2236 E-03	0.7333 E-06	-0.1776 E-09	*0.0*	5.688540	3244.028	442.2680
10	Cl_2	**Cloro**	7.973	0.18901 E-02	-0.12101 E-05	0.26526 E-09	*0.0*	5.186832	3699.272	417.709
11	HI	**Yoduro** de hidrógeno	6.948176	0.1457827 E-OS	0.1 **104365** E-05	-0.5203962 E-09	0.7254255 E-13	5.362089	3840.331	424.3549
12	H_2	Hidrógeno	6.647816	0.2472647 E-02	-0.4557635 **E-05**	**0.3117701 E-08**	-0.6643678 E- **12**	5.602657	418.1773	474.214
13	H_2O	**Agua**	7.985142	0.4633191 E-03	0.1402841 **E-05**	-0.6578387 E-09	0.9795288 E- **13**	6.53247	7173.79	389.4747
14	H_2S	Sulfuro de hidrógeno	8.031194	0.9868632 E-03	0.2388543 **E-05**	-0.159311 **E-08**	0.320329 E-12	5.445487	3535.867	432.235
15	H_3N	Amoniaco	8.2765	0.39006 **E-02**	0.35245 E-06	-0.27402 E-09	0.0	6.152480	4253.826	418.9528
16	Ne	**Neón**	4.9641	0.0	*0.0*	0.0	0.0	5.560555	476.5174	464.75%
17	NO	óxido nítrico	7.255110	**0.4551648** E-03	0.2640019 **E-06**	-0.1225439 E-09	0.133261 E-13	8.14241	2374.39	434.2132
18	NO_2	Dióxido de nitrógeno	8.495494	0.4921745 EM	-0.1239651 **E-05**	-0.27042% E-09	**0.1240708 E-12**	12.76017	11907.65	616.0504
19	N_2	Nitrógeno	6.947158	0.6609477 **E-04**	0.5693395 E-06	0.3226862 **E-10**	-0.9683259 E-13	5.316656	**1184.797**	454.5328
20	N_2O	Óxido nitroso	8.767171	0.6369103 E-02	-0.3621806 E-05	0.1572094 E-08	-0.2566121 **E-12**	5.353828	2785.606	416.6338
21	O_2	oxígeno	6.986501	0.5581101 E-03	0.1399925 E-05	-0.1093827 E-08	0.2299662 E-12	5.15038	1404.466	452.1536
22	O_2S	Dióxido de azufre	9.134	0.532 **E-02**	-0.2323 E-05	0.3527 E-09	*0.0*	5.966623	4293.005	401.685
23	O_3S	Trióxido de azufre	10.964	0.1251 **E-01**	-0.6523 E-05	0.1328 **E-08**	*0.0*	4.828507	**3199.785**	234.315
Productos	***orgánicos***									
24	$CHCl_3$	Cloroformo	14.84	0.1245 E-01	-0.6495 E-05	0.1259 **E-08**	*0.0*	5.894057	5289.385	393.075
25	CHN	Cianuro de hidrógeno	8.194594	0.526853 EU2	-0.3123949 E-05	0.1256972 **E-08**	-0.2109817 E-l?	6.97745	5b72.753	443.761
26	CH_2O	**Formaldehído**	8.209533	0.1838523 **E-02**	0.1697531 E-05	-0 1107293 E-08	0.2015218 E-12	5.525307	3890.399	402.114
27	CH_3Cl	Cloruro de metilo	8.9643%	0.1006818 **E-01**	-0.8251344 E-07	-0.2858358 E-08	**0.1064404 E-11**	5.504941	3906.036	414.1839
28	CH_3I	**Yoduro** de metilo	9.71643	0.1105462 E-01	-0.3302857 E-05	-0.173936 E-09	**0.3161217 E-12**	5.235173	4840.0	399.9808
29	CH_4	Metano	8.245223	0.3806333 EM	0.8864745 E-05	**−0.7461153** E-08	0.1822959 E-l	5.14135	1742.638	452.974
30	CH_4O	Metano'	9.801084	**0.8430642** E-02	0.6669185 **E-05**	**−0.8208981 E-08**	0.2500638 E-l	7.513334	**6468.101**	396.2652
31	CH_5N	**Metilamina**	11.192	0.1571 **E-01**	-0.43782 **E-05**	0.50592 E-09	0.0	5.973955	4216.777	389.9955
32	C_2HCl_3	**Tricloroetileno**	**17.8198**	**0.1891162 E-01**	-0.1588157 E-04	0.7817208 E-08	**−0.1645299 E-11**	5.814331	5636.178	391.6901
33	C_2HCl_3O	**Cloruro** de **cloroacetilo**	21.08973	0.2396316 E-01	-0.2415185 E-04	0.1440388 E-07	-0.3583915 E-l	6.437229	6108.109	369.1736
34	C_2H_2	Acetileno	9.89	0.8273 E-02	-0.3783 **E-05**	0.7457 E-09	0.0	6.109766	3305.991	444.4562
3'	$C_2H_2Cl_2O$	**Cloruro** de **dicloroacetilo**	18.47242	**0.2060988** E-02	-0.1563425 E-04	0.7731953 **E-08**	**−0.1717742 E-11**	5.875686	5522.555	341.0137
36	C_2H_3Cl	Cloruro de vinilo	II.52336	0.1776248 E-01	-0.9084331 E-05	0.2459001 **E-08**	-0.1792789 E-12	5.033325	3650.037	399.3080
37	C_2H_3ClO	**Cloruro de acetilo**	15.8551	0.1725661 E-01	-0.7116638 E-05	**0.1060025** E-08	0.1484303 E-12	5.090718	4413.716	360.1358

3R	$C_2H_3Cl_3$	1,1,2-Tricloroetano	19.37069	0.2598217 E-01	-0.1790523 E-04	0 7161791 E-08	-0.1193551 E-11	6.877873	6958.502	411.7562
39	C_2H_3N	Acetonitrilo	Il.5361	0.1232096 E-01	-0.1200452 E-05	-0.2031388 E-08	0.7743102 E-12	6.393303	6059.675	411.6977
40	C_2H_4	Etileno	9.326018	0.1393934 E-01	0.1010831 E-05	-0.7516552 E-08	0.3615367 E-1	5.27791	2568 994	433 9156
41	$C_2H_4Cl_2$	1,1-Dicloroetano	16.548	0.22237 E-01	-0.92549 E-05	0.15584 E-08	0.0	5.34928	4694.056	37 | .5705
42	$C_2H_4Cl_2$	1,2-Dicloroetano	17.38636	0 1985922 E-01	-0.8175161 E-05	0.1405784 E-08	0.9333614 E-13	5.768529	5524.353	383.4458
43	C_2H_4	Acetaldehido	11.90924	0.1481123 E-01	0.9439146 E-06	-0.501431 E-08	0.172932 E-1	6.49856	5121.453	419.9494
44	C_2H_4O	Oxido de etileno	10.14899	0.1762188 E-01	0.4347253 E-05	−0.1164914 E-07	0.4326094 E-1	5 630604	4460.616	399.9853
45	$C_2H_4O_2$	Ácido acético	14.63924	0.229877 E-01	-0.1021997 E-04	0.2589452 E-08	r-0.2804407 E- 12	7.203594	7376.157	410.1814
46	$C_2H_4O_2$	Formiato de metilo	14.31964	0.2105721 E-01	-0.3231842 E-05	-0.5463847 E-08	0.2608819 E-1	6.023216	4906897	396.03
47	C_2H_5Cl	Cloruro de etilo	13.436	0.21267 E-01	-0 64893 E-05	0.6832 E-09	0.0	5.696013	4424.781	404411
48	C_2H_6	Etano	11.51606	0.140309 E-01	0.854034 E-05	-0. | 106078 E-07	0.3162199 E-1	5.383894	2847 92 |	434.898
49	C_2H_6O	Dimetiléter	15.91995	0.1599677 E-01	0.7899362 E-05	-0.129305 | E-07	0.4398304 E-1	5 71524	3918.305	415.2581
50	C_2H_6O	Etanol	14.04853	0.2153149 E-01	-0.2153442 E-05	-0.4607259 E-08	0.1893692 E-11	7.43437	6162.36	359.3826
51	$C_2H_6O_2$	Etilenglicol	18.11978	0.2404298 E-01	0.1265575 E-05	-0.1072173 E-07	0.4248091 E-1	7.258288	8088.817	31 1.8854
52	C_2H_6S	Sulfuro de dimetilo	16.23989	0.1919445 E-01	-0.3534516 E-06	-0.5604401 E-08	0.2328362 E-1	5.610757	4769.088	396.909
53	C_2H_6S	Etilmercaptano	15.73943	0.2175969 E-01	-0.4178643 E-05	-0.2550827 E-08	0 1279568 E-1	5.631324	4709.722	394.2954
54	C_2H_7N	Etilamina	14.61884	0.2301337 E-01	0.5042536 EM	-0.1298503 E-07	0.470142 E-I	5.841 | IR	4333.688	377.3 129
55	C_3H_3N	Acrilonitrilo	13.77061	0.1984967 E-01	-0.8937427 E-05	0 193298 E-08	-0.2797383 E-13	6.038654	5459.573	396.7914
56	C_3H_4	Metilacetileno	13.17061	0.1775777 E-01	-0.7296423 E-05	0.1921976 E-08	-0 242182 E-12	5.179851	3470.383	387.1001
57	C_3H_4	Propadieno	12.6505	0.1928835 E-01	-0.6452827 E-05	-0.1674653 E-08	0.1813724 E-11	2 443058	1832.002	3 17.5695
58	C_3H_6	Propileno	13.63267	0.2106998 E-01	0.249845 E-05	-0 ll46863 E-07	0.5247386 E-1	5.44467	3375.447	4184319
59	C_3H_6O	Acetona	16.13621	0.2340064 E-01	-0.1479392 E-05	-0.4143552 E-08	0.1323724 E-11	6.244412	5356.715	397.5290
60	$C_3H_6O_2$	Formiato de etilo	20.94868	0.273312 E-01	-0.146055 E-05	−0.8906131 E-08	0.3692011 E-11	5.94826	4965.502	377.2637
61	$C_3H_6O_2$	Acetato de metilo	21.04651	0.2395065 E-01	0.154732 E-05	-0.9770737 E-08	0.3676818 E-11	6 253272	5251.863	385.1996
62	$C_3H_6O_2$	Ácido propiónico	20.17881	0.2781613 E-01	-0.2700043 E-05	-0.7554358 E-08	0.323127 E-1	6.838962	6770.055	340.8683
63	C_3H_7NO	Dimetilformamida	20.8472	0.30689% E-01	-0.4238415 E-05	-0.6471348 E-08	0.267579 E-I	5.298043	5665.834	313.254
64	C_3H_8	Propano	15.58683	0.2504953 E-01	0.1404258 E-04	-0.3526261 E-07	0.1864467 E-10	5.353418	3371.084	414.488
65	C_3H_8O	Isopropanol	18.703	0.3374798 E-01	-0.8097677 E-05	-0.4524869 E-08	0.2586334 E-1	7.180215	5596.813	327.2873
66	C_3H_8O	*n*-Propanol	18.71145	0.2788756 E-01	0.8585266 E-06	-0.9785 | 16 E-08	0.3679178 E-1	6.683944	5414.961	303.9864
67	C_3H_9N	Trimetilamina	19 09535	0.3856445 E-01	-0.136958 E-04	0.2035707 E-08	−0.1282133 E-13	5.552747	4030.388	398.7616
68	C_4H_4	Vinilacetileno	5.297392	0.171349 E-01	-0. Il425 Et35	-0.3775036 E-08	0.1440128 E-11	5 297392	3879.835	381.4085
69	C_4H_4S	Tiofeno	5.520119	0.3754804 E-01	-0.2222312 E-04	0.6967862 E-08	−0 709689 E-12	5.520119	5 164.732	366.4536
70	C_4H_5N	Metacrilonitrilo	19.23704	0.2314625 E-01	-0.2793527 E-05	-0.45453 E-08	0.1908719 E-11	5.824528	5313 429	3665642
71	C_4H_6	Dimetilacetileno	16.76823	0.2517102 E-01	-0.8454522 E-05	0.2326427 E-OR	-0.4824367 E-12	5.637212	4482.741	388.6972
72	C_4H_6	Etilacetileno	17 38834	0.2778978 E-01	-0.116434 E-04	0.3040097 E-08	-0.3742009 E-12	5.606554	4103.138	387.8234
73	C_4H_6	1.2-Butadieno	17.15982	0.26213 E-01	-0.5937819 E-05	-0.2361299 E-08	0.1011447 E-11	6.184923	4644.865	419.7079
74	C_4H_6	1,3-Butadieno	16.47292	0.3392027 E-01	-0.1392511 E-04	-0.4786315 E-08	0.5611304 E-1	5 69864	4105.731	4099979
75	C_4H_8	I-Buteno	17.96141	0.3297022 E-01	-0.605339 E-05	-0.569809 E-08	0 2826942 E-I	5.58272	3941.014	404 741
76	C_4H_8	*cis*-2-Buteno	16 54531	0 2966393 E-01	0.5471621 E-05	-0 1883127 E-07	0.8437562 E-1	5.456285	3977.563	394.4956
77	C_4H_8	Isobutene	18.93086	0.3101008 E-01	-0.4930015 E-05	-0.6036954 E-08	0.3200886 E-1	3.616762	3953.678	405.9166
7R	C_4H_8	*trans*-2-Buteno	18.84267	0.2761259 E-01	0.3097447 E-05	-0.1337556 E-07	0.5631517 E-II	5 487073	3984.406	400.0703
79	C_4H_8O	Isobutiraldehído	20.75125	0.3284207 E-01	-0.3152369 E-06	-0 1104319 E-07	0.4330567 E-1	6.508438	5396.492	379 294
R0	C_4H_8O	Metil-etil-cerona	22.30644	0.2959044 E-01	-0.3506391 E-06	-0.8248579 E-08	0 3038054 E-1	5 885353	5097 27	356.3804
RI	$C_4H_8O_2$	Ácido *n*-Butírico	23 98619	0.3727046 E-01	-0 3625636 E-OS	-0.1019473 E-07	0.4365542 E-1	7 444973	7372.927	330 4845
82	$C_4H_8O_2$	Acetato de etilo	24 90819	0.3329732 E-01	0.7316711 E-M	-0.1247032 E-07	0.4824152 E-1	6.3307	5440.049	373 4R

Parte B (continuación)

Número	Fórmula empírica	Nombre	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	A_1	A_2	A_3
Productos orgánicos										
83	$C_4H_8O_2$	Formiato de propilo	24.90819	0.3329732 **E-01**	0.731671 I E-06	-0.1247032 E-07	0.4824152 E-II	6.280916	5462 483	372.7137
84	$C_4H_8O_2$	Propionato de metilo	24.90819	0.3329732 E-01	0.7316711 E-06	-0.1247032 E-07	**0.4824152 E-11**	5.956599	5225.881	363 3314
85	C_4H_9NO	Dimetilacetamida	24.63017	0.4015238 E-01	-0.5139106 E-05	-0.913829 E-08	0.4017948 E-I I	4.8 **12879**	5194.59	279 OR69
86	C_4H_{10}	Isobutano	20.41853	**0.3462286 E-01**	**0.1415619 E-04**	-0.4246126 E-07	0.2296993 **E-10**	5.611805	3870.419	**409.949**
87	C_4H_{10}	n-Butano	20.79783	0.3143287 E-01	0.1928511 E-04	-0.4588652 E-07	0.2380972 **E-10**	5.741624	4126.385	409.5179
88	$C_4H_{10}O$	Isobutanol	**17.908**	0.3086043 E-01	0.2615677 **E-04**	-0.3727992 E-07	0.1247926 E-I 0	7.134107	**5843.713**	**310.811**
89	$C_4H_{10}O$	*n*-Butanol	22.86768	0.4421951 E-01	**−0.1487031** EM	-0.4480266 **E-09**	**0.139999 E-11**	6.303186	5225.324	274.4291
90	$C_4H_{10}O$	*t*-Butanol	**23.80689**	0.4378233 E-01	-0.1467142 EM	-0.805 **1186** E-09	0.1541653 E-I I	6.180797	4482.792	274 7841
91	$C_4H_{10}O$	Dietiléter	23.43495	0.3456899 **E-01**	0.6985382 E-05	-0.1902477 E-07	0.6906888 E-I I	5.976844	4614.723	388.8028
92	$C_4H_{10}O_3$	Dietilenglicol	26.63047	0.4356575 **E-01**	0.6483778 EM	-0.2359434 E-07	0.8904581 E-II	9.238843	**10861.34**	**363.888**
93	$C_5H_4O_2$	Furfural	20.38649	0.3085299 **E-01**	-0.4999507 **E-05**	-0.7442546 **E-08**	0.3466989 E-I I	8.278279	**9658.592**	469.7835
94	VIO	2-Metil-1-buteno	23.51432	0.416642 **E-01**	-0.6797959 **E-05**	**−0.1216479 E-07**	0.7590583 E-I I	5.655016	4383.237	387.8014
95	C_5H_{10}	2-Metil-2-buteno	22.08508	0.3932158 MI	-0.3039504 E45	-0.1105363 E-07	**0.511218 E-11**	5.701977	4531.679	386.7617
96	C_5H_{10}	3-Metil-1-buteno	24.98621	**0.4546002 E-01**	**−0.2709002** E-04	0.1719799 **E-07**	-0.6539064 E-I I	5.554918	4210.159	394.7537
97	C_5H_{10}	Ciclopentano	16.21714	0.4643693 **E-01**	**0.5947453** E-05	-0.2901838 E-07	0.1338546 **E-10**	5.429031	4662.062	384.6612
98	C_5H_{10}	I-Pentano	**23.09041**	0.4065747 **E-01**	-0.7117898 E-05	-0.5289083 E-08	**0.1708107 E-11**	5.452355	4336.393	388.5999
99	C_5H_{10}	*cis*-2-Penteno	21.12406	0.4169782 **E-01**	-0.3053253 E-05	**−0.1195115 E-07**	0.44743% E-I I	5.625241	**4412.304**	382.3599
loo	C_5H_{10}	*trans*-2-Penteno	22.95406	**0.3853433 E-01**	**−0.1306019 E-05**	**−0.1368152 E-07**	0.6325655 E-I I	5.722727	4491.719	387.2968
101	$C_5H_{10}O$	Dietilcetona	24.50798	**0.4231144 E-01**	-0. **117334 E-05**	**−0.1375883** E-07	0.5488549 E-I I	6.1598%	5631.04	361.7281
102	$C_5H_{10}O_2$	Acetato de *n*-propilo	28.73052	0.4269 **E-01**	-0.9989801 E-07	-0.1517592 E-07	0.5975479 E-II	6.302585	**5596.313**	355.8455
103	C_5H_{12}	Isopentano	24.94637	**0.4446726 E-01**	0.7054883 **E-05**	-0.3344167 **E-07**	*0.1774503* **E-10**	5.49978	4221.154	387.287
104	C_5H_{12}	n-Pentano	25.64627	0.389176 **E-01**	**0.2397294** E-04	-0.5842615 **E-07**	0.3079918 **E-10**	5.853654	4598.287	394.4148
105	C_5H_{12}	Neopentano	25.46761	**0.461177 E-01**	0. I IA7232 E-04	-0.4605 IA3 E-04	0.2506343 **E-10**	5.69201 I	4148.025	**404.42**
106	$C_6H_3Cl_3$	1,2,4-Triclorobenceno	25.75694	0.4831912 **E-01**	-0.3089766 **E-04**	0.1057239 E-07	**−0.1390436 E-11**	6.592514	8014 **486**	3646567
107	$C_6H_4Cl_2$	*m*-Diclorobenceno	22.87009	**0.4456102 E-01**	-0.2128264 **E-04**	**0.2990787 E-08**	0.7361333 E-12	**11.37776**	**1545 1.49**	682.6164
108	$C_6H_4Cl_2$	*o*-Diclorobenceno	22.87009	**0.4456102 E-01**	-0.2128264 **E-04**	**0.2990787** E-08	0.7361333 E-12	5.981208	6798.548	345.1776
109	$C_6H_4Cl_2$	*p*-Diclorobenceno	22.87009	0.4456102 **E-01**	-0.2128264 **E-04**	0.2990787 E-08	**0.7361333** E-12	6.813621	7773.248	**396.0557**
110	C_6H_5Br	Bromobenceno	m.36329	**0.401** I145 **E-01**	-0.1108768 **E-04**	-0.4813553 **E-08**	0.2980795 E-I I	5.881747	6571.377	**365.2812**
III	C_6H_5Cl	Clorobenceno	**19** 98323	0.4080291 **E-01**	**−0.1166762 E-04**	-0.4590812 E-08	0.2862703 E-I I	5.88808	6222.905	372.2756
112	C_6H_5I	Yodobenceno	20.57765	0.3968462 **E-01**	**−0.1067708 E-04**	-0.50094 E-08	0.2927215 E-II	5.72827	6854.36	348.1382
113	C_6H_6	Benceno	16.39282	0.4020369 E-01	0.6925399 E-05	**−0.4114202** E-07	0.2398098 E-10	5.658375	5307.813	379 456
114	C_6H_6O	Fenol	19.91816	0.4992518 E-01	-0.2451622 EM	**0.460471** E-08	0.4113815 E-12	6.555719	7250.359	321.6074
115	C_6H_7N	Anilina	20.11747	0.4538924 E-01	-0.5743054 E-05	-0.1216273 E-07	0.5366204 E-I I	**6.44519**	**7386.331**	346.6331
116	C_6H_{12}	Ciclohexano	21 00016	0.5627391 **E-01**	0. II29438 E-04	-0.3606168 **E-07**	0.1482606 **E-10**	5.473055	5030 253	371 2755

117	C_6H_{12}	Metil-ciclopentano	22.02735	0.5465972	E-01	0.5935 187	E-05	-0.3442294	E-07	0.164543	E-10	5.567563	4936.44	375.9433
118	C_6H_{12}	1-Hexeno	27.87277	0.4926029	E-01	-0.75 12748	E-05	-0.9298869	E-08	0.3952236	E-1	5.711574	4783.217	374.7552
119	C_6H_{14}	2,2-Dimetilbutano	29.64918	0.550671	E-01	0.1806208	E-05	-0.2478314	E-07	0.9570332	E-1	5.50245	4486.167	381.1012
120	C_6H_{14}	2,3-Dimetilbutano	29.27018	0.5595826	E-01	-0.2028283	E-05	-0.2494276	E-07	0.1323425	E-10	5.61351	4672.79	380.1172
121	C_6H_{14}	*n*-Hexano	30.17847	0.5199263	E-01	0.3048799	E-05	-0.27639%	EM	0.1346731	E-10	6.039243	5085.758	382.794
122	C_6H_{14}	2-Metilpentano	30.30218	0.5351181	E-01	0.5716877	E-05	-0.3870868	E-07	0.2132741	E-10	5.7088	4700.639	375.5984
123	C_6H_{14}	3-Metilpentano	30.17174	0.5189874	E-01	0.366338	E-05	-0.2860809	E-07	0.1391842	E-10	5.7023	4700.526	376.5611
124	$C_6H_{14}O_4$	Trietilenglicol	38.88318	0.6252653	E-01	0.5449502	E-05	-0.2983416	E-07	0.1149462	E-10	9.707385	11860.26	356.928
125	C_7H_8	Tolueno	21 17722	0.4639546	E-01	0.9961368	E-05	-0.4628264	EM	0.2585787	E-10	5.944251	5836.287	374.745
126	C_7H_8O	*o*-Cresol	2415791	0.5181666	E-01	-0.7496517	E-05	-0.1323952	EM	0.5990957	E-II	5.749559	6394.925	286.9147
127	C_7H_{14}	Metil-ciclo-hexano	27.06952	0.6729289	E-01	0.5750553	E-05	-0.3885885	EM	0.1837708	E-10	5.608872	5338.374	370.0705
128	C_7H_{14}	Etil-ciclopentano	24.63008	0.9883192	E-01	-0.1351091	E-03	0.1674966	E-06	-0.8292246	E-10	5.698096	5369.766	364.7743
129	C_7H_{14}	1-Hepteno	32.68419	0.5769426	E-01	-0.724699	E-05	-0.1448889	E-07	0.6897952	E-1	5.922457	5212.626	362.5801
130	C_7H_{16}	n-Heptano	34.96845	0.606752	E-01	0.1213345	E-05	-0.293693	E-07	0.1454746	E-10	5.98627	5278.902	359.5259
131	C_8H_8	Estireno	24.82866	0.5843	E-01	-0.25693	E-04	0.3432486	E-08	0.8297016	E-12	6.07 1326	6329.575	358.5947
132	C_8H_{10}	Etilbenceno	26.37827	0.5526271	E-01	0.1239678	E-04	-0.5839197	E-07	0.3331962	E-10	5.747492	5862.905	349.8527
133	C_8H_{10}	m-Xileno	26.42788	0.5188146	E-01	0.122123	EM	-0.4900955	E-07	0.2628339	E-10	5.949452	6049.457	354.6467
134	C_8H_{10}	o-Xileno	27.89247	0.5103585	E-01	0.590863	E-05	-0.3659655	E-07	0.1949676	E-10	5.922098	6141.641	354.0417
135	C_8H_{10}	*p*-Xileno	26.39862	0.4982215	E-01	0.1658367	E-04	-0.5289838	E-07	0.276508	E-10	5.94371	6033.046	355.99
136	C_8H_{16}	Etil-ciclohexano	32.07366	0.7610546	E-01	-0.7343807	E-05	-0.4881198	E-07	0.2469959	E-10	5.769319	575 1.059	355.93
137	C_8H_{16}	*n*-Propil-ciclopentano	30.7991	0.8393195	E-01	0.7343807	E-05	0.9086445	E-08	-0.10736	E-11	5.957854	5754.086	352.481
138	C_8H_{18}	n-octano	39.77987	0.6930903	E-01	-0.3576344	EM	-0.3456095	E-07	0.1749419	E-10	6.4141	5947.491	360.26
139	$C_8H_{18}O_5$	Tetraetilenglicol	50.93845	0.8159435	E-01	0.1479927	E-05	-0.3636893	E-07	0.141849	E-10	10.89268	14787.51	439.2803
140	C_9H_8	Indeno	26.11577	0.6007207	E-01	-0.1628819	E-04	-0.7372481	E-08	0.4361004	E-11	6.176081	7190.945	371.053
141	C_9H_{10}	Indano	27.27218	0.6712433	E-01	-0.1535148	E-04	-0. 1126863	EM	0.5886033	E-1	6.049353	6821.739	357.368
142	C_9H_{10}	Metilestireno	40.40845	0.5092828	E-01	0.1423367	E-04	-0.204508	E-07	0.9784106	E-1	6.087191	6638.097	352.369
143	C_9H_{12}	1-Etil-2-metilbenceno	32.7457	0.6787234	E-01	-0.2692206	E-04	0.5325566	E-08	-0.3666534	E-12	6.202647	654 1.084	351.7732
144	C_9H_{12}	*n*-Propilbenceno	30.85809	0.7397426	E-01	-0.333376	E-04	0.8236172	E-08	-0.8488248	E-12	5.919976	6180.323	340.82
145	C_9H_{18}	*n*-Propil-ciclohexano	36.93022	0.9596314	E-01	-0.3752096	EM	0.6920047	E-08	-0.3686077	E-1	6.022487	6079.604	343.4018
146	C_9H_{20}	*n*-Nonano	44.6198	0.7738344	E-01	0.2963375	E-05	-0.4134716	E-07	0.2114216	E-10	6.22189	6662.655	330.96
147	$C_{10}H_8$	Naftaleno	26.38315	0.7107626	E-01	-0.303242	E-04	0.2599732	E-08	0.1536979	E-11	5.464939	7090.598	305.1725
148	$C_{10}H_{10}$	1-Metilindeno	29.92083	0.696464	E-01	-0.1746832	E-04	-0.9807097	E-08	0.5436545	E-1	6 139705	7223.491	343.832
149	$C_{10}H_{10}$	2-Metilindeno	29.5297	0.7131178	E-01	-0.181527	E-04	-0.990292	E-08	0.5540522	E-1	6.165742	6479.445	340.573
150	$C_{10}H_{12}$	Diciclopentadieno	35.24185	0.8077631	E-01	-0.3064237	E-04	-0.1037675	E-08	0.3171173	E-11	5 978%	6534.868	353 37
151	$C_{10}H_{14}$	n-Butilbenceno	35.57803	0.8354658	E-01	-0.3733832	E-04	0.919402	E-08	-0.951656	E-12	6.089988	6534.868	330.3357
152	$C_{10}H_{14}$	1,2-Dimetil-3--etilbenceno	32.18688	0.7623887	E-01	-0.7317236	E-05	-0.2192313	EM	0.9362406	E-1	6.180938	6338.277	330.4982
153	$C_{10}H_{20}$	*n*-Butil-ciclohexano	41.74714	0.1046007	E-01	-0.3964926	E-04	0.6648178	E-08	-0.214681	E-12	6.094088	6369.972	329.0528
154	$C_{10}H_{22}$	*n*-Decano	49.42 138	0.860271	E-01	0.2049705	E-05	-0.4415409	E-07	0.2256651	E-10	6.33557	6213.998	317.6512
155	$C_{11}H_{10}$	1-Metilnaftaleno	29.351	0.7475587	E-01	-0.1560299	E-04	-0.1428024	E-07	0.7089941	E-1	6.0805 12	7676.997	323.8246

Parte B (continuación)

Número	Fórmula empírica	Nombre	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	A_1	A_2	A_3
Productos orgánicos										
156	$C_{11}H_{10}$	2-Metilnaftaleno	29.3571	0.7475587 E-01	-0.1560299 E-04	-0.1428024 E-07	0.7089941 E-1 1	6.101162	7630.143	325.2701
157	$C_{11}H_{24}$	*n*-Undecano	54.2521 1	0.9427374 E-01	0.2727295 E-05	-0.4957262 E-07	0.2544979 E- 10	7 21247	747J.258	350.7821
158	$C_{12}H_8$	Acenaftaleno	30.48077	0.7758508 E-01	-0.2664829 E-04	-0.5063562 E-08	0.4429521 E-1 1	6 216864	X047.648	313.565
159	$C_{12}H_{10}$	Difenilo	32.02568	0.9116691 E-01	-0.4408667 E-04	0.7505404 E-08	0.9059193 E-12	6.194778	7947.647	317.1246
160	$C_{12}H_{12}$	2,7-Dimetilnaftaleno	33.16177	Ni467461 E-01	−0.1714886 E-04	-0.1655051 E-07	0.8138765 E-1 1	6.707037	8521.498	331.2805
161	$C_{12}H_{14}$	1,2,3-Trimetilindeno	37.49874	0.8872509 E-01	-0.1961391 E-04	−0.1486368 E-07	0.7642588 E-1 1	6.452743	7497.763	321.886
162	$C_{12}H_{26}$	*n*-Dodecano	59.0528	0.1029143	0.2243202 E-05	-0.5378563 E-07	0.279613 E-10	6.561135	6739 22	292 574
163	$C_{13}H_{10}$	Fluoreno	34.75668	0.81 11078 E-01	-0.22326% E-04	-0.1036036 E-07	0.6152866 E-11	8.197661	11632.66	435.9648
164	$C_{13}H_{14}$	1-Metiletilnagtaleno	36.92984	0.9421013 E-01	-0.1816491 E-04	-0.1913785 E-07	0 9260544 E-1 1	6.678618	R234 079	295.939
165	$C_{13}H_{14}$	2,3,5-Trimetilnaftaleno	36.96391	0.9458171 E-01	-0.1866141 E-04	-0. 188505 E-07	0.9196502 E-II	6.667748	8366.407	292.104
166	$C_{13}H_{28}$	*n*-Tridecano	63.05792	0.111595	0.1116408 E-05	-0.5633991 E-07	0.2630431 E-10	6.65466	6995.694	28 1 4988
167	$C_{14}H_{10}$	Fenamtreno	34.43893	0.9086123 E-01	-0.2523548 E-04	-0. Il 84692 E-07	0.7013306 E-1 1	5.543959	7914.989	2449414
168	$C_{14}H_{30}$	*n*-Tetradecano	68.69802	0.1196599	0.269646 E-05	-0.6341006 E-07	0.3319885 E-10	6.75784	7203.471	269.269
169	$C_{15}H_{12}$	1-Fenilindeno	39.22844	0.101567	-0.2937448 E-04	-0.1146747 E-07	0.7190597 E-1 1	6.502465	8771.184	284 878
170	$C_{15}H_{14}$	2-Etilfluoreno	40.82861	0.10764%	-0.286231 E-04	-0.1479421 E-07	0.8512086 E-11	6.695303	862 1.0	283.702
171	$C_{15}H_{32}$	*n*-Pentadecano	73.51018	0.1281666	0.2315556 EM	-0.6703845 E-07	0.3505542 E-10	6.82225	7400.305	257.5534
172	$C_{16}H_{10}$	Fluoranteno	40.95336	0.1036185	-0.4006217 E-04	-0.2144235 E-08	0.4437308 E-1 1	6.571647	9789.787	257.606
173	$C_{16}H_{10}$	Pireno	38.96862	0.1053988	-0.3875499 E-04	-0.4808038 E-08	0.5453756 E-1 1	6.603641	9365.547	267.09
174	$C_{16}H_{12}$	1-Fenilnaftaleno	37.71548	0.1059667	-0.2424246 E-04	-0.189117 E-07	0.9723825 E-1 1	7.078733	9631.87	312.9423
175	$C_{16}H_{34}$	*n*-Hexadecano	78.32123	0.1367191	0.1674373 E-05	-0.7030701 E-07	0.3676587 E-10	6.92955	7569.57	245.2032
176	$C_{18}H_{12}$	Criseno	42.55082	0.1204639	-0.3831014 E-04	-0. 1145987 E-07	0.8077914 E-II	6.810698	10647.46	229.481

APÉNDICE

II. Fuentes de los programas de ordenador

Este apéndice presenta, en tres partes, referencias de fuentes de programas de ordenador que resultan útiles en el cálculo de operaciones de separación por etapas de equilibrio. La primera parte hace referencia a los programas que se relacionan directamente con la materia objeto de este libro, y para los cuales los listados de los programas se encuentran impresos en las referencias o están disponibles a través del autor del programa. En la Parte B hacemos referencia a algunos programas de diseño asistidos por ordenador de tipo industrial ampliamente utilizados que incluyen subrutinas para muchos de los procedimientos de cálculo descritos en este libro. Finalmente, en la Parte C, se dan referencias que contienen descripciones extensas de programas de ordenador para ingenieros químicos.

Parte A. Programas de ordenador para los que se encuentran disponibles los listados (generalmente en FORTRAN)

Estos programas están relacionados con la materia objeto de este libro.

Tema	*Número de referencia*
Propiedades termodinámicas (Capítulos 4, 5)	
Soave-Redlich-Kwong	2
Chao-Seader/Grayson-Streed	1,2
van Laar	7
Wilson	3, 7
UNIQUAC	3
UNIFAC	3

Tema	*Número de referencia*
Flash de equilibrio (Capítulo 7)	
Punto de burbuja y de rocío	1, 2, 5, 6, 7
Flash	1, 2, 5, 6, 7
MSEQ	1
Métodos aproximados para multicomponentes2)	
Fenske-Underwood-Gilliland	
Group method	
Métodos rigurosos para multicomponentes	
Método del punto de burbuja (Wang-Henke)	4
Suma-flujos	9
Corrección simultánea (Naphtali-Sandholm)	3
Operaciones de contacto continuo diferencial (Capítulo 16)	
Columnas de relleno de absorción y stripping	8

1. "Chemical Engineering Simulation System (CHESS)," Professor R. L. Motard, Department of Chemical Engineering, Washington University, St. Louis, Missouri 63130 (1971).

2. "GPA K and H Computer Program, Calculating Phase Equilibria for Hydrocarbon and Selected Non-Hydrocarbon Systems," (by J. H. Erbar) Gas Processors Association, 1812 First Place, 15 East Fifth Street, Tulsa, Oklahoma 74103 (1974).

3. Fredenslund, A., J. Gmehling, and P. Rasmussen, ***Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC: A Group Contribution Method,*** Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1977.

4. Johansen, P. J., and J. D. Seader, "Multicomponent Distillation by the Wang-Henke Method," in ***Computer Programs for Chemical Engineering, Volume VII, Stagewise Computations,*** ed. by J. Christensen, Aztec Publishing Co., P. 0. Box 5574, Austin, Texas 78763 (1972).

5. Kalb, C. E., and J. D. Seader, "Equilibrium Flash Vaporization by the Newton-Raphson Method," in ***Computer Programs for Chemical Engineering, Volume V, Thermodynamics,*** R. Jelinek, Ed., Aztec Publishing Co., P. 0. Box 5574, Austin, Texas 78763 (1972).

6. Myers, A. L., and W. D. Seider, ***Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations,*** Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1976.

7. Prausnitz, J. M., C. A. Eckert, R. V. Orye and J. P. O'Connell, ***Computer Calculations*** *for* ***Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria,*** Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1967.

8. Sherwood, T. K., R. L. Pigford, and C. R. Wilke, ***Mass Transfer,*** McGraw-Hill Book Co., New York, 1975, 525-542.

9. Shinohara, T., P. J. Johansen, and J. D. Seader, "Multicomponent Stripping and Absorption," in ***Computer Programs*** *for* ***Chemical Engineering, Volume VII, Stagewise Computations,*** ed. by J. Christensen, Aztec Publishing Co., P. 0. Box 5574, Austin, Texas 78763 (1972).

Parte B. Programas de diseño asistidos por ordenador de tipo industrial

A estos programas, que contienen subrutinas para muchos de los procedimientos de cálculo expuestos en este libro, puede accederse a través de servicio de ordenadores y/o por licencia e instalación en el ordenador del usuario.

1. CONCEPT: The Concept Group, Chemical Engineering Department, University of Texas, Austin, Texas 78712; and AAA Technology and Specialties Co., Inc., P. 0. Box 37189, Houston, Texas 77036.

2. DESIGN/2000: ChemShare Corp., P. 0. Box 6706, Houston, Texas 77005.

3. FLOWTRAN: Mohsanto Company, Engineering Technology—F4EE, 800 N. Lindbergh Blvd., St. Louis, Missouri 63166.

4. GPS-II: McDonnell-Douglas Automation Company, Box 516, St. Louis, Missouri 63166 (program developed by Phillips Petroleum Company).

5. MADCAP: Systems Analysis Control and Design Activity, Faculty of Engineering Science, The University of Western Ontario, London N6A 5B9 Ontario, Canada.

6. PDS: School of Chemical Engineering, Oklahoma State University, Stillwater, Oklahoma 74074.

7. PROCESS: Simulation Sciences, Inc., 1440 North Harbor Blvd., Fullerton, California 92635.

Parte C. Bibliografía de descripción extensa de programas de ordenador

Esta bibliografía se encuentra en las siguientes publicaciones.

1. Peterson, J. N., C. C. Chen, and L. B. Evans, *Chem. Eng., 85* (13), 145-152, 154 (June 5, 1978); 85 (15), 69-82 (July 3, 1978); 85 (17), 79-86 (July 31, 1978); 85 (19), 107-115 (August 28, 1978); 86 (ll), 167-173 (May 21, 1979).

2. Hughson, R. V. and E. G. Steymann, *Chem. Eng., 78* (16), 66-86 (July 12, 1971); 78 (29), 63-72 (December 27, 1971); 80 (19), 121-132 (August 20, 1973); 80 (21), 127-138, 140 (September 17, 1973).

íNDICE DE AUTORES

Abrams, D. S., 25 1, 252
Ackerman, G. H., 573
Akell, R. B., 88
Amundson, N. R., 671
Asselineau, L., 252

Bachelor, J. B., 536
Badger, W. L., 128
Bailes, P. J., 90
Ball, W. E., 672
Banchero, J. T., 128
Barnes, F. J., 537
Beattie, J. A., 192
Benedict, M., 191, 192
Berg, L., 251
Berndt, R. J., 40
Beveridge, G. S. C., 672
Beyer, C. H., 146
Bieber, H., 124
Billingsley, D. S., 537
Bird, R. B., 735
Bliss, H., 45
Block, B., 403
Block, U., 672
Boatright, R. G., 601
Bogart, M. J. P., 403
Bolles, W. L., 537
Boston, J. F., 672
Boublik, T., 251, 672
Boyes, A. P., 59, 89
Bradford, J. P., 573
Brian, P. L. T., 253
Bridgeman, 0. C., 192
Brinkley, W. K., 537
Brinkman, N. D., 251
Brown, G. G., 251, 537, 549, 573
Brown, G. M., 192
Bruin, S., 252
Buell, C. K., 601
Burningham, D. W., 672
Butler, J. A. V., 251

Cantiveri, L., 75
Carle, T. C., 40
Carlson, H. C., 251
Cavett, R. H., 193
Chaiyavech, P., 193
Chang, P., 734
Chao, K. C., 192, 250
Chen, C. C., 798
Chertow, B., 131
Chilton, C. H., 40, 135, 191,250,251,324
Chueh, P. L., 192
Close, H. J., 735
Cohen, G., 252,672
Colburn, A. P., 25 1, 685
Considine, D. M., 40
Cooper, C. M., 537
Cornell, D., 735
Cox, R. P., 146
Craig, L. C., 43
Crowe, C. M., 672
Cukor, P. M., 251
Curl, R. F.. Jr., 192, 250

Dadyburjer, D. B., 302
Dallin, D. E., 324
Dankwerts, P. V., 735
Deal, C. H., 252
Denbigh, K. G., 743
de Nevers, N., 773
De Priester, C. L., 302
Derr, E. L., 252
Dodge, B. F., 773
Donnell, J. W., 537
Drickamer, H. G., 251, 573
Duflin, J. H., 286
Dunlop, J. G., 443
Dunn, C. L., 251
Duran, J. L., 252

Eagleton, L. C., 45
Eckert, C. A., 68,252,797
Eckert, J. S., 86,89,90,192,720,724,725, 735
Edmister, W. C., 140, 192, 193, 251, 537
Ellerbe, R. W., 403
Ellis, S. R. M., 59, 89
Erbar, J. H., 192, 193,251,796
Evans, H. D., 324
Evans, L. B., 798
Ewell, R. H., 251

Gautreaux, M. F., 573
Gayler, R., 573
Geddes, R. L., 671
Geyer, G. R., 193
Gibbs, J. W., 96

Fair, J., 90, 537, 573, 735
Farrington, P. S., 193
Fear, J. V. D., 40
Fellinger, L., 727
Fenske, M. R., 467,536
Fick, A., 734
Findlay, A., 140
Flower, J. R., 773
Foote, E. H., 86, 90
Foust, A. S., 696,734
Francis, A. W., 140
Frank, J. C., 193
Franklin, W. B., 537
Frazier, J. P., 25 1
Fredenslund, A., 252,672,796
Freshwater, D. C., 773
Friday, J. R., 671
Fuller, E. N., 689,734

Gibson, C. H., 537
Giddings, J. C., 689, 734
Gilissen, F. A. H., 573
Gilliland, E. R., 131, 286,407, 537, 773
Glanville, J. W., 192, 251
Gmehling, J., 251, 252,672,796
Goff, G. H., 193
Goldstein, R. P., 672
Grayson, H. G., 191,250
Guerreri, G., 537
Guffey, C. G., 253
Gully, A. J., 191

Hala, E., 251, 672
Hale, E., 445
Han, M. S., 192
Hanson, D. N., 286,536,537
Harrison, J. M., 251
Haselden, G. G., 773
Hayden, J. G., 192
Headington, C. E., 34,40
Heaven, D. L., 36,40,601
Hegner, B., 672
Heidemann, R. A., 253
Hendry, J. E., 33,40,601
Henke, G. E., 671
Henley, E. J., 15,16,22,98, 102, 124,286, 297
Hermsen, R. W., 250
Higbie, R., 735
Hildebrand, J. H., 250,253
Hiraizumi, Y., 601
Hiranuma, M., 252
Hirata, M., 252
Hlavacek, V., 672
Hofeling, B., 672
Hoffman, W. H., 131
Holland, C. D., 403, 537, 671
Holloway, F. A. L., 573,726,735
Holmes, M. J., 251
Holub, R., 253
Horton, G., 537
Horvath, P. J., 372, 393
Hougen, 0. A., 106, 107, 191, 192
Houlihan, R., 573
Housum, C., 773
Hudson, J. W., 251
Huggins, C. M., 192,250
Hughes, R. R., 33,41,324,601
Hughson, R. V., 798
Hunter, T. G., 449,462

lnnes, E. D., 40

Jackson, R., 773
Janecke, E., 140
Jelinek, J., 672
Johanson, P. J., 672,796,797
Johnson, C. A., 193
Johnson, G. D., 193,253
Jones, H. K. D., 252
Jones, J. B., 78,90
Jones, W. D., 78, 90
Joy, D. S., 253

Kalb, C. E., 796
Kaliaguine, S., 252
Karr, A. E., 573
Katayama, T., 252,253,672
Kato, M., 253
Kehde, H., 193
Ketchum, R. G., 672
Keyes, D. B., 140
King, C. J., 537, 579,601
Kinney, G. F., 462.602.773
Kirkbride, C. G., 537
Kirkpatrick, S. D., 135
Kiser, R. W., 253
Kister, A. T., 192
Knapp, W. G., 735
Kobayashi, R., 193
Kobe, K. A., 536,573
Kochar, N. K., 251
Koppany, C. R., 250
Korablina, T. P., 537
Kremser, A., 537
Kubicek, M., 672
Kwauk, M., 261,286
Kwong, J. N. S., 192
Kyle, B. G., 253

Lacey, W. N., 192,251
Landau, L., 573
Lapidus, L., 672
Larson, C. D., 252
Lau, A. D., 257
Lee, B., 192
Leggett, C. W., 573
Lenoir, J. M., 250
Lewis, G. M., 154
Lewis, W. K., 131,671
Li, N. N., 22
Lightfoot, E. N., 735
Lippman, R. F., 192,250
List, H. L., 133
Lo, C., 251
Lo, T. C., 573
Lockhart, F. J., 537, 573, 601
Logsdail, D. H., 573
Long, R. B., 22
Lu, B. C. Y., 252
Luyben, W. L., 773
Lynch, C. C., 40
Lyster, W. N., 537

McCabe, W. L., 335, 372
McKetta, J. J., 20, 536, 573
McLaren, D. B., 49, 89
Maclennan, W. H., 251
McNeil, L. J., 324
Maddox, R. N., 191
Mah, R. S. H., 773
Mandhane, J. M., 253
Marchello, J. M., 735
Marek, J., 601
Marina, J. M., 252
Mark, H. F., 20
Martin, H. Z., 537
Matheson, G. L., 671
Maude, A. H., 40
Maxwell, J. B., 100, 140
Mazurina, N. I., 537
Mehra, V. S., 192
Melpolder, F. W., 34,40
Mertl, I., 252
Meyers, A. L., 671,796
Michelsen, M. L., 252
Millar, R. W., 251
Molokanov, Y. K., 537
Motard, R. L., 324,796
Muller, D. E., 324
Murphree, E. V., 367, 372

Nagata, l., 252
Naphtali, L. M., 672
Nash, A. W., 449,462
Neumaites, R. R., 86.90
Nicholls, J. H., 573, 773
Niida, K., 772
Nikiforov, G. A., 537
Nilsson, N. J., 601
Nishimura, H., 601
Nitta, T., 253
Null, H. R., 251, 252, 773

O'Connell, H. E., 549, 573
O'Connell, J. P., 192, 252, 797
Ohe, S., 252
Okamoto, K. K., 140
Oliver, E. D., 46, 89, 537, 573
Olney, R. B., 573
Onken, U., 251
Orbach, O., 672
1Orye, R. V., 192,251,252,797
Othmer, D. F., 20
Otto, F. D., 672

Pauls, A. C., 784
Peng, D. Y., 193
Perry, R. H., 40, 135, 191,250, 251, 324
Persyn, C. L., 251
Peterson, H. C., 146
Peterson, J. N., 798
Petterson, W. C., 773
Pick, J., 253
Pierotti, G. J., 251
Pigford, R. L., 735,797
Pitzer, K. S., 192, 250
Plowright, J. D., 251
Polak, J., 25 1, 672
Ponchon, M., 439
Pontinen, A. J., 671
Post, o., 43
Powers, G. J., 48,773
Pratt, H. R. C., 573
Prausnitz, J. M., 40, 191, 192, 193, 199, **250,25 1,252,253, 257,797**

Rachford, H. H., Jr., 324
Ragatz, R. A., 107, 191
Ramalho, R. S., 252
Rao, R. J., 462
Raschig, F., 60
Rasmussen, P., 252, 672, 797
Rathore, R. N. S., 772
Rayleigh, J. W. S., 395,403
Redlich, O., 151, 192, 193
Reed, C. E., 286
Reid, R. C., 40, 192
Reman, G. H., 573
Renon, H., 252,672
Rice, J. D., 324
Roberts, N. W., 573
Robinson, C. S., 407, 537, 773
Robinson, D. B., 193
Robinson, R. L., 192, 250,252
Rod, V., 601
Rodrigo, B. F. R., 601
Rollinson, L. R., 86,90
Rose, A., 403, 672
Rosen, E. M., 98, 102,297
Rubin, L. C., 192, 193
Rudd, D. F., 48,773

Sage, B. H., 192, 193,251
Sandholm, D. P., 672
Savarit, R., 439
Sawistowski, H., 462
Schechter, R. S., 672
Scheibel, E. G., 672
Schettler, P. D., 689,'734
Schlichting, H., 735
Schmidt, A. Y., 133
Schreiber, L. B., 252
Schreve, N., 140
Schrodt, V. N., 672
Schubert, R. F., 372, 393
Scott, R. L., 250
Seader, J. D., 250,324,601,672,773,784, **796,797**
Sherwood, T. K., 40, 192, 573, 726, 735, **797**
Shetlar, M. D., 253
Shinohara, T., 672, 797
Shipley, G. H., 573
Shiras, R. N., 25 1, 536
Shiroko, K., 772
Seider, W. D., 671, 784, 796
Siirola, J. J., 48
Sinor, J. E., 251
Skelland, A. H. P., 462
Smith, B. D., 72, 286,295,439, 537,601, 611,671
Smith, V. C., 252
Smith, W., 89,462
Smoker, E. H., 372,403
Soave, G., 192
Soczek, C. A., 251
Somerville, G. F., 286
Souders, M., Jr., 1,251,537,549,573,601
Staffin, H. K., 15, 16, 286
Stanfield, R. B., 672
Starling, K. E., 192, 196
Steib, V. H., 672
Stephanopoulos, G., 601
Sternling, C. V., 324
Stewart, D. M., 40
Stewart, W. E., 735
Steymann, E. G., 798
Stigger, E. K., 573

Stockar, U. V., 735
Stocking, M., 191
Strand, C. P., 573
Strangio, V. A., 537
Streed, C. W., 192,250
Strubl, K., 253
Stupin, W. J., 537
Sujata, A. D., 672
Sullivan, S. L., 537,672
Svoboda, V., 253
Sweeny, R. F., 672

Tai, T. B., 252
Takeuchi, S., 253
Tanigawa, S., 74, 89
Tao, L. C., 251
Tassios, D. P., 251,252
Taylor, D. L., 140
Tavana, M., 537
Tedder, D. W., 601,772
Thesis, M. S., 36
Thiele, E. W., 335, 372,671
Thodos, G., 192
Thompson, R. W., 579,601
Thomson, D. W., 251
Thornton, J. D., 573
Timmermans, J., 40
Todd, W. G., 49,537
Toor, H. L., 735
Treybal, R. E., 90,537
Tsuboka, T., 252,672
Tyreus, B. D., 773

Umeda, T., 773
Underwood, A. J. V., 536,537
Upchurch, J. C., 49,89

van Laar, J. J., 251
Van Ness, H. C., 251
Van Winkle, M., 49, 193, 251, 537, 573
Van Wormer, R. B., 773
Venkataranam, A., 462
Verburg, H., 573

Wang, J. C., 671
Waterman, W. W., 251
Watson, K. M., 95, 107, 191, 192
Weast, R. C., 40
Webb, G. B., 192
Weber, J. H., 251
Wehe, A. H., 253
Wehner, J. F., 462
Wells, T. A., 773
West, E. W., 193
Westerberg, A. W., 601
White, R. N., 251
Whitman, W. G., 735
Wichterle, I., 193, 251, 672
Wilke, C. R., 734,797
Williams, G. C., 573
Wilson, G. M., 193,252
Winn, F. W., 536
Winward, A., 90
Wodnick, R. B., 773
Wohl, K., 251

Yamada. T.. 252
Yarborough, L., 192, 193,251
Yasuda. M.. 253
Yerazunis, S., 250
Younger, A. H., 573

Zuiderweg, F. J., 573

íNDICE ALFABÉTICO

A

Ablandador agua Dorrco, 17
Absorbedor columna relleno, 39
— complejo con ebullición, 18
Absorbente, 12
Absorción, 9, 12

-, equilibrio, 132-137
— gases, 8 1, 685-742
—, método McCabe-Thiele, 349
-, — método suma flujos, 635-644
Aceite soja con benceno, datos experimentales lixiviación, 128
Ácido agotado, recuperación, 21
— benzoico, coeficiente distribución, 44
Acoplamiento múltiple etapa, 31
Actividad, coeficiente, 155
-, -, correlaciones, 199-259
Adsorción, 10, 14
— e intercambio ion, 130
—, separaciones comerciales, 15
—, unidades, 14
Agente energético separación (AES), 7
— material separación (AMS), 7
Agotador, 525
—, ecuaciones recuperación, 527
Agua, ablandador, 17
-, descomposición por electrólisis, 24
Agujero hombre, 76
Alcohol absoluto, proceso Keyes, 110
Algoritmo cálculo flash adiabático, 313
— destilación sistemas multicomponentes método empírico, 469
Algoritmo matriz tridiagonal, 618
— MSEQ, 320
Algoritmo para cálculo isotérmico, 301
— — dimensionado torre, 722
-Thomas, 618-621
Alimentación, condición térmica, 358
—, localización etapa, 359, 360, 421
— multicomponente, selección dos componentes clave, 470
Altura equivalente plato teórico (HETP), 58
— unidad transferencia (HTU), 58, 571
- - - líquido (gas), 710
Amoniaco, presiones parciales, 135
Amundson-Portinen, método, 618
Anillo, 76
— Pall, 59, 60
— Raschig, 60
Antoine, ecuación, 172
—, presión vapor, 784
Arena bituminosa Canadian Athabasca, 2
Arrastre, 57
Athabasca, arena, 2
Azeótropo, 105
— heterogéneo, 109
— homogéneo, 109
— temperatura ebullición máxima, 107, 227
- - - mínima, 106

B

Beattie-Bridgeman, ecuaciones, 161
Benedict, Webb y Rubin, ecuación, 161
Berl, montura, 60

Bitumen, 3
Bomba calor destilación baja temperatura, 759-764
— —, esquema múltiple, 770
— interetapa, 614
Burningham y Otto, algoritmo, 637
- - -, método, 635-644

C

Calor molar vaporización, 176
Campana con perforaciones laterales, 74
— VST, 74
Canalización, 56
Capa gaseosa estancada, 691-693
— límite, teoría, 707
Capacidad, constantes, 783
Capeneza barboteo, 73
-. sifón, 7591
— VST, 75
Carlson y Colburn, ecuación, 216
Cascada compleja en contracorriente, 525
— contracorriente, trazado etapas, 454
— múltiple etapa en contracorriente, 501
— N etapas, 273
Cavett, método, 176
Cercha, 76
Circonio, 146
Coeficiente actividad, 155
— — correlaciones, 199-259
— — fase líquida, 200
— — residual, 238
— capacidad transferencia materia, predicción, 724-733
— distribución, 27, 521
— — ácido benzoico, 44
-fugacidad, 170
Colector flash y reflujo, 563-
- y cierre de entrada y salida, 76
Columna, caída presión, 54
—, cálculo diámetro, 718-724
—, capacidad, 551-566
— completa, 4 17
— destilación a reflujo total, 477
- -, algoritmo establecer presión y tipo condensador, 474
Columna destilación compleja, aplicación, 368-372
compleja, aplicación, 368-372
— — con condensador total, 412
— —, etapas, 321
—, diámetro, 551, 566
—, dispositivos internos, 76
— extracción líquido-líquido, eficacia, 571
— fraccionamiento capacidad, 549-577
— -, eficacia platos, 549-577
— — espuma, 23
— — secciones, 355
— pared mojada, 694-698
— placas, 8 1
--vibratorias (RPC), 565
— — y discos, 81
— plato, 86
— — lluvia, 8 1
— — para contacto vapor-líquidos, 69
— pulverización, 81, 85
— rectificación, 340
— relleno, 60-61, 85, 699-700
— — contactor continuo, 58
— — frente columna platos, 77
- -, inundación y canalización, 57
Combinación elementos mediante algoritmo enumeración, 271-273
Componente, diseño proceso separación física, 261
-no clave para reflujo real, distribución, 500
Composición diluida, ecuación Wilson, 224
— local, concepto, 221-230
Compresibilidad, factor, 783-794
CONCEPT, 797
Condensación parcial, 8, ll
Condensador, 267-269
— parcial, 268, 358, 359
— -, diagrama Ponchon, 424
— — equilibrio, 295-333
Contactor continuo, columna relleno, 58
— discos rotatorios (RDC), 565
— líquido-líquido, 565-573
— — -vapor, 8 l-84
— múltiple etapa contracorriente 337, 452
— plato, 60
Contracorriente, cascada compleja, 525

Cornell, correlación, 728-731
Corrección Flory-Huggins, 202
— Poynting, 172
— simultánea, métodos, 652
Correlación Chao-Seader, 200
Corriente cruzada, acoplamiento, 30
— paralela, acoplamiento, 30
Cristalización, 10, 13
Crudo petróleo sintético, producción, 2
Chao-Seader, correlación, 203-206,657

Ch

CHESS. 796

D

Dalton, ley, 99,691
Desbutanizador, especificaciones, 473
Descripción regla, 273
Deshumidificación, 13
DESIGN, programa computador, 797
Desisobutanizador, 472
Desorción ó stripping, 12
Destilación, 8, ll
— azeotrópica, 9, 12
— — heterogénea, 109
— baja temperatura, bombas calor, 759
— binaria, 352-366
— con ebullición y reflujo secundarios, 764-77 1
— — integración calor, 771
—, condiciones, 398
—, contactos, ll
— continua columna plato teórico, 380
— — seguida condensación parcial, 380
—, curva típica, ll 1
— diferencial, 396-398
— discontinua, 395-406
— -extracción, parámetros equivalentes, 435
— extractiva, 8, 12, 110
— flash múltiple etapa, 316
—, método BP, 622-635
— punto burbuja, 622
-mezclas binarias, 41 l-432
Destilación multicomponente, 468
— múltiple efecto, 757, 758-759
—, número mínimo etapas, 454
— ordinaria, variables diseño, 598
— por cargas, 396
—, reducción requerimientos energía, 757
— sistemas binarios cálculos, 339
— SRV, 770
—, unidad compleja, 276
Desublimación, 10, 14
Desviación ley Raoult interacción molecular, 211
Diagrama equilibrio entre fases, 97
— flujo bloques, 3
— — proceso, 3
— termodinámico equilibrio, 95-149
— tringular, cálculos extracción, 449-466,
— triángulo equilátero, 454-455
— — rectángulo, balance global a la columna, 45 1
— — -> analogías secciones agotamiento y enriquecimiento, 45 1
— — —, balance materia, 45 1
Diálisis, 20, 21
—, membrana, 21
Difusión a través dos películas en serie, 700
— gaseosa, 20,2 1
—, ley, 688
— molecular, 687,688-691
— presión, 20,21
— térmica, 20
— UM sistemas no diluidos, 713-718
— unimolecular (UMD), 690
Difusividad, 688, 689
— gases baja presión, 689
Discrepancia, 654
Disolvente, características, 85
Dispersión líquido-líquido, plato soporte, 66
Disponibilidad, función, 752
-, incremento, 743
Distribuidor líquido alimentación, 61-62
— tipo orificio, 62
— — vertedero, 62
Divisor, 268
Dorrco, ablandador, 17, 18
DuPont, Co., 78

E

Ebullidor, 267
— parcial, 358
— -, algoritmo flash porcentual, 323
— total, 358
Eckert, correlación para caída presión, 721
Ecuación diferencial, 166
— estado, 159, 166
— integral, 166
Edmister, método grupo, 525-536
Eficacia Murphree, 661
Electrodiálisis, 20, 24
—, fundamento, 24
Electrolisis, 20, 24
EMD, coeficientes capacidad en disoluciones diluidas, 707-713
Energía, conservación, 743-78 1
— destilación, reducción, 757-771
— libre Gibbs para cada fase, 152
— — parcial molar en exceso, 201
— Wohl, desarrollo general, 216
Enriquecedor, 525
Ensayo operación, 91
Entalpía, 167
— concentración, diagrama, 139
- -, -, balance materia y energía, 408
— líquido soluciones ideales, 176
Equilibrio binario vapor-líquido curvas, 105
— entre fases a partir ecuaciones estado, 15 1
— — -, diagramas triangulares, 449
- - - magnitudes termodinámicas, 156
— — -1 predicción composición, 99
- - - relaciones, 157
-> etapa, 25-27
- - adiabáticas, 263
-, glash general, 315
— heterogéneo, 96
— homogéneo 96
— líquido-líquido, 157, 242-250
-, relación, 157
— vapor-líquido, 157
— — -soluciones ideales, ley Raoult, 99-103
Equipo, capacidad, 53
— contacto para extracción, 89
—, costes, 54
Equipo extracción, ventajas e inconvenientes diferentes tipos, 88
— gravedad asistido mecánicamente, 87
—, operabilidad, 54
— para extracción líquido-líquido, 84-88
Etapa, ll, 26
—, capacidad y eficacia, 549-577
-, eficacia, 58, 367-368,432
— equilibrio, 52
— —, concepto, 25-27
- -, modelo teórico, 612
- -, número, 26
- - reales, 26
- - teórica, 26
— múltiple, acoplamiento, 27-32
—— cálculo gráfico método Pochon-Savarit,‘407-448
— — en contracorriente, contacto, 336-339
— rectificación y agotamiento, combinaciones, 320
—, rendimiento, 26
— teórica, altura equivalente (HETS), 571
— —, determinación número, 358
Etilenglicol, deshidratación catalítica a p-dioxano, 28
Evaporación, 10, 13
— capa gaseosa estancada, 69 l-693
Extracción, comparación equipo, 89
con disolvente en contracorriente, proceso, 346
— — reflujo de extracto y de refinado, 456
—, diagrama equilibrio, ll 1
en contracorriente, 520
— líquido-líquido, 9, 12
——— en contracorriente, cascada, 521
— sólido-líquido, 14
Extracto centrífugo, 88
— contracorriente con reflujo ambos extremos, 434

F

F. factores, 67
Factor absorción, 487
— acéntrico, 172
— — Pitzer, 185

Factor compresibilidad, 783-794
Fair, correlación inundación arrastre, 553
Fase, energía libre Gibbs, 152
— ligera, 52
— múltiple, equipo para contacto, 49-93
— —, parámetro diseño para aparatos transferencia materia, 52-60
— pesada, 52
-> regla, 96
Fenske, ecuación, 477
— -Underwood- Gilliland algoritmo, 469
- - -, método, 468-501
Fick, ley difusión, 688
Flash, 295
— adiabático, 3 12-3 15
—, colector, 563
especificaciones, 3 15
- isotérmico, cálculo, 299
Flory-Huggins, corrección, 202
FLOWTRAN, 784,797
Flujo bloques, diágramas, 3
— contracorriente, disposición, 32
— corrientes paralelas, 28
— cruzado, 28
— contracorriente, 27-28, 699
— —, torre relleno, 707
— inferior, 126
— proceso, diagrama, 3
-- superior, 126
Formación espuma, 56
Fraccionamiento espuma, 20, 22
Friday y Smith, estudio, 617
Fugacidad, 152
—, coeficiente, 170
-- -presión, cociente, 154
Fuller, Schettler y Giddings, ecuación, 689
Fundición disponibilidad, 752
Furgural-etilengiicol-agua, diagrama equilibrio, triángulo equilátero, 455
— — — — triangular, 450, 453
Fusión, zona, 20,23

G

Gas, absorción, 81,349,685-742
-, capacidad calorífica molar, 167
Gas con relleno, absorbedores, 733
— ideal, capacidad calorífica, 783
- -, mezclas trabajo separación, 746
— líquido, sistemas, 132
- - - -,modelos transferencia materia, 704-707
Gaseosa, difusión, 20, 21
Gausiano, método eliminación, 619
Gibbs, energía libre para cada fase, 152
—, regla fases, 96
Gilliland, correlación, 496
Glitsch, plato balastra, 71
Goteo, 58
GPA, programa computador, 796
GPS-II, 797
Grado libertad, 262
Grupo, método contribución, 237-239

H

Hanson, Duffin y Somerville, regla, 273
Henry, ley, 132, 700
HETP (Altura equivalente plato teórico), 686
Hidrocarburo ligero, propiedades físicas, 34
— —, valores K, 302
— parafínico propiedades físicas, 37
—, propiedades termodinámicas mezclas no ideales, 185
—, volatilidad relativa mezclas binarias, 34
Higbie, teoría penetración, 706
Hildebrand, parámetro solubilidad, 783-794
Holland, método relajación, 67
HTU (Altura unidad transferencia), 686
Humidificación, 13

Intalox, monturas, 60,69
Integración intercambio calor, 771
Interacción molecular que causan desviaciones ley Raoult, 211
Intercambio calor, integración, 771
— ion, 16
- - continuo en contracorriente, 18

Intercambio ion, diagrama McCabe-Thiele, 353
— — métodos operación, 17
— iónico, 35 1
Interdifusión equimolar (EMD), 690
Inundación, 56
— arrastre, 55 1
— flujo descendente, 55 1
Isobutano, propiedades termodinámicas, 161, 162

J

Janecke, diagrama, 120
-, para extracción, 436

K

K, valor, 26
Keyes, proceso, 110
Kirkbride, ecuación, 499
Koch Sulzer, relleno, 65,66
Kresmer, aproximación, 509
–, diagrama, 506
–, método, 502-507

L

Lewis-Matheson, método, 617
Limitador lecho, 63
Límite inicial superior, 599
Línea operación, 338
Liquido-líquido, contactor, 565-573
— –, diagramas, 124-125
- -, extracción, 345
- - - método suma flujos isotérmicas, 644
— — operaciones separación, 27
— –1 relación equilibrio, 27
— –, equilibrio, 157, 242-250
- -, sistemas, ll 1
— –, unidad extracción, 278
–, mala distribución, 57
— puro en gas, evaporación, 691
— -sólido, sistemas, 125-129
Líquido, volumen molar, 783-794
Lixiviación, 10, 14, 125-129
–, problemas, 14

M

MADCAP, 797
Máquina térmica reversible, 75 1
Margules y Scatchard-Hamer, ecuaciones, 216
Masa molecular, constantes y coeficientes, 783-794
Materia y entalpía, balance no adiabático, 409
Matriz jacobiana corrección, 642
McCabe-Thiele, construcción gráfica, 339
— –, método, 335-394
Membrana diálisis, 21
MESH, ecuaciones, 614
Metanol-agua, proceso separación, 749
Método ecuaciones tanteo, 618-652
— grupo, 502
Mezcla binaria, métodos gráficos, 297-299
–, coeficiente fugacidad, 155
— — vapor-líquido, 98-99
— dos fases diagrama entalpía-concentración, 413
— gas ideal, trabajo separación, 746
— líquida baja presión, trabajo separación, 747
— multicomponente, número mínimo etapas equilibrio, 475
— no ideal que contiene especies polares, 210
–, reglas, 159
–, separación, 1
Mezclador, 268
— -Sedimentador, 85
Molokanov, ecuación, 495
Montura Berl, 60
— Intalox, 60,69
MSEQ, algoritmo, 320
Multicomponente, cálculo condensación parcial, 299-304
–, — flash isotérmico, 299
— etapa múltiple, métodos rigurosos para separaciones, 61 l-683
Múltiple etapa, cálculos gráficos, 335-394

Muller, método iteración, 625
Murphree, eficacia 432
–, –, plato, 367

N

Naphtali y Sandholm, método SC, 652
Newton-Raphson, iteracción, 654
— –, método, 618,642,668
NRTL, ecuación, 230-234
–, –, extracción líquido, 247
NTP (Número platos teóricos), 686
NTU'(Número unidades transferencia, 68.6
Número unidades globales transferencia líquido y gas, 7 10
— — transferencia líquido (gas), 710

0

O'Connell, correlación, 559
Oldshue-Rushton, columna, 87
Operación contacto continuo diferencial, 685-742
— separación por transferencia materia interfase, 19-25
ósmosis inversa, 20,21

P

Pall, anillos, 59, 60
Panel salpicadura, 76
Parafina, separación, 36
Parámetro estructural, 53
— solubilidad, 201
PDS, 797
Película gaseosa, proceso resistencia controlante, 702
— líquida, proceso resistencia controlante, 702
— -penetración, teoría, 706
–, teoría, 706
Penetración, teoría, 706
Permeación, 20,21
— líquida, diagrama proceso, 22
Pitzer, factor acéntrico, 185, 783-794
Placa anti-salto, 76
— con hilera púas, 76
Planta química, tipos operaciones, 3
Plastron separación, 76
Plato, 52
— balastra Glitsch, 71
— caperuza barboteo, 69, 73-76
— contacto vapor-líquido, 550-563
— dos pasos con divisiones flujo y cascada, 71
–, eficacia, 60, 558-563
–, — Murphree, 367
–, espaciado, 555
— función carga, mal funcionamiento, 58
–, moderna tecnología, 78
— paso múltiple, 561
— perforado, 69, 72-73
— real, número, 432
–, relación inversión, 555
— soporte dispersión líquido-líquido, 66
— — e inyección gas, 63
— — para dispersión líquido-líquido, 63
— sujeción, 63
— — y retención, 65
— teórico, números, 686
— válvula, 69
Ponchon, construcción, 418
–, diagrama, alimentaciones múltiples, 430, 431
–, –, aplicación a extracción, 434-439
–, –, balance materia, 414
–,,–, condensador parcial, 425
-> -1 corrientes laterales, 43 l
–, –, eficacia Murphree para un plato, 433
–, –, localización etapa alimentación, 422
-, método, reflujo mínimo, 424
–, –, total, 423
-Savarit, diagrama, 407-448
Poynting, corrección, 172
Presión convergencia, 185
— crítica, 783-794
–, difusión, 20, 21
— vapor, 171
— — Antoine, 784
— — reducido, 171
Proceso continuo hidratación directa etileno a alcohol etílico, 4

Proceso químico industrial, 2-7
– separación, eficacia termodinámica, 753
PROCESS, 797
Programa ordenador, fuentes, 795-797
Propileno-propano, separación proceso destilación doble efecto, 759-762
Pulverización, columna, 81
Punto burbuja, cálculo, 307-310
– –, método, 618, 622
– contacto, 483
– crítico, 115
flujo neto, 415
– goteo, 58
– infinitud, 483
– inundación, 568
– niebla valoración, 115
– rocío, cálculo, 307-310

R

Rachford-Rice, procedimiento, 299
Ranura direccional vapor, 78
Raoult, ley, 99-103
-1 –, valor K, 175
Raschig, anillos, 60
Rayleigh, ecuación, 397
RDC, columna, 87
Reactor alquilación, especificaciones separación para efluente, 470
– químico, 3,4
Recompresión vapor, 762
Rectificación reflujo constante, 399
– sistemas binarios, 339
Redistribuidor líquido, 63
Redlich-Kwong, ecuación, 161, 171
Refinado zona, diagrama, 24
Reflujo, 12
-, colector, 563
– constante, rectificación, 399
– extracto, 455
– refinado, 455
– y etapas teóricas, relación real, 493
Refrigeración, ciclo externo, 769
Regla descripción, 273
– fases, 96
Relación flujo externa, 340
- - interna, 340
– inversión, 555-556
Relajación método, 671
Relleno al azar, 52
– anillos, 719
--, caracterización y comparación, 66-69
–, columna, 699-700
-, eficacia, 60
-, elección, 7 18-724
–, factores, 720
– malla, 52, 719
montura, 719
– orientado, 64
– torres, 61
Ripple, plato, 72
Resistencia controlante película gaseosa, proceso, 702
- - - líquida, proceso, 702

S

Scheibel, columna, 87
Secado, 10, 13
Sección agotamiento, II, 320, 416
– enriquecimiento, 11
–, –, etapas ideales, 415
– rectificación, punto contacto, 484
Secuencia separación, síntesis, 36-39
Selectividad relativa, 27, 157
Separación continua basada transferencia materia interfase, operaciones, 8
– cromatográfica, 20,23
discontinua, 395
– múltiple etapa sistemas multicomponentes, métodos, 467-545
-, operaciones, 1
– parafinas, 36
-por transferencia materia de interfase, operaciones, 7-19
–, problema, 33
-, procesos, l-48
-, proceso general, 745
-, secuencias, síntesis, 579-609
–, síntesis secuencias, 36-39

Separación, trabajo mínimo, 744-750
— tres componentes, secuencia destilación, 582
Separador, 268
— basado en contacto continuo fases, 39
—, criterio propiedades físicas para selección, 33-35
— flash en equilibrio, 295
-, secuencia compleja, 580
-, selección, 35-36
-, tipos, 33
Síntesis evolutiva, 593
—, técnicas algorítmicas, 598
Sistema azeotrópico, 105
— — binario, 227
— heterogéneo, 96
— homogéneo o de una sola fase, 96
— no diluido, difusión UM, 7 13-7 18
Soave-Redlich-Kwong, correlación, 670
- - - , ecuación estado, 184- 19 l
Solución atérmica, 200
— ideal, 99, 154
- - abaja presión, propiedades termodinámicas, 174
— — -- — y moderadas presiones, propiedades termodinámicas, 177-184
— regular, 200-209
Solutropía, 124
Soporte, 76
Sounders y Brown, parámetro capacidad, 552
SRV, destilación, 770
Stripper con reflujo, 12
Stripping (Deserción), 9, 12
— con ebullición, 9, 12
— reflujo, 9, 12
Sublimación, 13
Suma flujos isotérmicas, método, 644
— —, método, 635
Superficie, teoría renovación al azar, 706

T

Técnicas heurísticas, 593
Temperatura crítica, 783-794
— ebullición máxima, 109
— — mínima, 109
Temperatura normal ebullición, 783-794
— punto burbuja, 98
— — rocío, 98
Termodinámica clásica, ecuaciones útiles, 166
-, eficacia, 743-781
Theta, método, 617
Thiele-Geddes, método, 617
Thomas, algoritmo, 6 18-62 1
Torre absorción en contracorriente, 702
— placa y plato lluvia, 84
— pulverización para extracción, 78
-, relleno, 61
— —, dispositivos interiores, 61
— — flujo contracorriente, 707
Trabajo neto, consumo, 750-751
— perdido, 752
Transferencia materia, coeficientes, 694-698
— -, predicción coeficientes capacidad. 724-733
— — sistemas gas-líquido, 704-707
Triangular, diagramas, 449-466
Triángulo equilátero, diagramas, 454-4~5
— rectángulo, diagramas, 450
Tsuboka-Katayama, algoritmo, 648
— -, método ISR. 645-662
Turbogrid, plato, 72

u

UMD, coeficientes capacidad en disoluciones diluidas, 707-713
Underwood, ecuación, 485
Unidad compleja, 274
UNIFAC. modelo, 237-239
—, programa computador, 796
UNIQUAC, ecuación, 234-237, 248

V

Vaciamiento, 58
Válvula representativa, 70
Van Laar, ecuación, 2 16-22 l
-> —, extracción líquido, 244
7— , —, modificación Null. 2 16

Vapo r-líquido, balance materia utilizando diagrama equilibrio entre fases, 104
– —, equilibrio, 157
- -, - entre fases, 98
- - sistemas complejos, ll 1
– — platos contacto, 550-563
- -, relación equilibrio, 26
–, presión, 171
– puro coeficientes fugacidad, 178
recompresión, 762
stripping 12
Vaporización 12
– flash, 8, 11
– parcial equilibrio, 295-333
Variable corriente, 262-263
– diseño, especificación, 261.294
– — independiente, número, 262
– extensiva, 262
– intensiva, 262
Varianza, 262
Vertedero entrada, 76
Volatilidad relativa, 27, 157
Volumen molar líquido, 783-794
UST, caperuza, 75

W

Wang-Henke, algoritmo, 622
– –, método, 622-635
Wilke y Chang, ecuación, 689
Wilson, ecuación, 221-223
-9-, modificación Tassios, 228
Winn, ecuación, 478

Z

Zona fusión, 20, 23

Factores de conversión
Unidades inglesas a unidades SI

Para convertir	A	Multiplicado por
(Área)		
$pies^2$	m^2	9.2903×10^{-2}
$pulg^2$	m^2	$6.45\,16 \times 10^{-4}$
(Densidad l)		
$lb/pulg^3$	kg/m^3	2.7680×10^4
lb/pie^3	kg/m^3	16.018
(Energía)		
Btu	J	1.0544×10^3
Btu/lb	J/kg	$2.3244 \times 10'$
Btu/lb · °F	J/kg . °K	$4.1840 \times 10'$
(Fuerza)		
lbf	N	4.4482
(Longitud)		
pie	m	0.30480
pulg	m	2.5400×10^{-2}
(Masa)		
lb	kg	0.45359
(Potencia)		
CV (550 pie · lbf/s)	J/s (W)	7.4570×10^2
(Presión)		
pulg. de agua (60°F)	Pa	2.4884×10^2
atm	Pa	1.0133×10^5
psi	Pa	$6.8948 \times 10'$
torr (mmHg, 0°C)	Pa	1.3332×10^2
(Temperatura)		
°C	°K	°C + 273.15
°F	°K	(°F + 459.67)/ 1.8
°R	°K	°R/1.8
(Velocidad)		
pie/min	m/s	5.0800×10^{-3}
pie/s	m/s	0.30480
pulg/min	m/s	4.2333×10^{-4}
pulg/s	m/s	2.5400×10^{-2}
(Volumen)		
pie'	m'	2.8317×10^{-2}
$pulg^3$	m^3	1.6387×10^{-5}
gal	m^3	3.7854×10^{-3}
barril (42 gal)	m^3	0.15899

ISBN 84-291-7908-9 (España)
ISBN 968-6708-28-6 (México)